

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2017

№ 9

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2017

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа СО РАН, Новосибирск).

И.А. Курзина – председатель научной редакции (Томский государственный университет, Томск).

К.В. Алексеев – ответственный секретарь (Томский государственный университет, Томск).

E-mail: vestnik_chem@mail.ru.

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенни** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Института катализа СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **Таран О.П.** (Института катализа СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Института катализа СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Л.К. Алтунина (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Э.В. Козлов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Кольский научный центр РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск); **У. Барди** (Флорентийский университет, Италия); **Д.Ю. Мурзин** (Академия Або, г. Турку, Финляндия), **Ю. Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадете Сантос-Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды в Лионе, Франция); **Лотар Найрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, Химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор К.В. Полькина; корректор Н.А. Афанасьева; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет А.И. Лелюор; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 24.11.2017 г. Формат 70х108¹/₁₆. Усл. печ. л. 7,8. Тираж 250 экз. Заказ № 2884.

Цена свободная. Дата выхода в свет 04.12.2017 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательского Дома Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Institute of catalysis of SB RAS, Novosibirsk).

I.A. Kurzina – chairman of scientific editorial board (Tomsk State University, Tomsk).

K.V. Alekseenko – responsible secretary (Tomsk State University, Tomsk).

E-mail: vestnik_chem@mail.ru

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Borisev Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Borisev Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T. A. Fedushchak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Borisev Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

L.K. Altunina (Institute of petroleum chemistry, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **E.V. Kozlov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nikolayev** (Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **D.Yu. Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany)

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, ul. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Publishing House (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor K.V. Polkina; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy K.V. Polkina; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 24.11.2017. Format 70x108¹/₁₆. Conventional printed sheets 7,8. Circulation – 250 copies. Order N 2884.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)- 52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

Король И.С., Савельев В.В., Головкин А.К. Состав растворимого органического вещества горючего сланца богхед (месторождение Таймыльское)	6
Бабина И.А. Вероятностные модели с заданными физико-химическими свойствами, используемые для разработки новых технологий изготовления стекол в авиации	15

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Суровая В.Э., Кравченко К.Н. Переработка отходов производства серной кислоты	27
Чикунев А.С., Афиногенова И.И., Аюшеев А.Б., Есипчук М.А., Таран О.П. Влияние условий органосольвентной варки биомассы березы на выходы и свойства этанол-лигнина	35

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

Отмахов В.И., Обухова А.В., Ондар С.А., Петрова Е.В. Определение элементного статуса человека с целью оценки экологической безопасности регионов	50
--	----

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Вердизаде Н.А., Кулиев К.А. Синтез и строение смешаннолигандных комплексов меди(II) с дитиолфенолами и гетероциклическими диаминами	60
---	----

ПОПУЛЯРИЗАЦИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

Курзина И.А., Демент Т.В., Каракчиева Н.И. Композиционные металлические материалы нового поколения для решения задач атомной энергетики	77
Курзина И.А., Мешеряков Е.П. Разработка энергосберегающих технологий осушения сжатого воздуха в процессе компримирования и подготовки для использования в промышленности и на транспорте	80

ДИСКУССИЯ

Саркисов Ю.С. К определению предельного числа химических элементов	83
--	----

CONTENTS

PHYSICO-CHEMICAL REGULARITIES OF PROCESSES, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOUNDS

Korol I.S., Saveliev V.V., Golovko A.K. Composition of the soluble organic matter of oil shale of boghead from the Taimylyrskoe deposit	6
Babina I.A. Probabilistic models with desired physical and chemical properties used to develop new technologies for glass production in aviation	15

CHEMICAL TECHNOLOGY

Surovaya V.E., Kravchenko K.N. Processing of sulfuric acid production waste	27
Chikunov A.S., Afinogenova I.I., Ausheev A.B., Yesipchuk M.A., Taran O.P. Influence of conditions of organosolvent cooking of birch biomass on yields and properties of ethanol-lignin	35

THEORETICAL AND APPLIED PROBLEMS ANALYTICAL CHEMISTRY

Otmakhov V.I., Obuhova A.V., Ondar S.A., Petrova E.V. Determining people's element status to assess the ecological safety of regions	50
---	----

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Verdizade N.A., Kuliev K.A. Synthesis and structure of mixed-ligand complexes of copper (II) with ditiolphenols and heterocyclic diamines	60
--	----

POPULARIZATION OF RESEARCHES

Kurzina I.A., Dement T.V., Karakchieva N.I. New-generation composite metallic materials for solving problems of nuclear energy	77
Kurzina I.A., Meshcheryakov E.P. Development of energy-saving technology to dry compressed air in the compression process and preparation for use in industry and transport	80

DISCUSSION

Sarkisov Yu.S. To the determination of the limiting number of chemical elements	83
--	----

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 665.6.033

DOI 10.17223/24135542/9/1

И.С. Король¹, В.В. Савельев², А.К. Головкин^{1,3}

¹ *Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Томский филиал (г. Томск, Россия)*

² *НИПИ «Морнефтегаз», СП «Вьетсовпетро» (г. Вунгтау, Вьетнам)*

³ *Институт химии нефти СО РАН (г. Томск, Россия)*

Состав растворимого органического вещества горючего сланца богхед (месторождение Таймыльское)

Изучение органического вещества горючего сланца богхед необходимо для определения его генерационного потенциала. Комплексом современных методов анализа исследован состав растворимого органического вещества горючего сланца богхед. Установлено, что исследуемый битумоид является сложной смесью нормальных и изоалканов, стеранов, моно-, би-, полиароматических углеводородов и гетероорганических соединений. Сернистые соединения представлены бензопроизводными тиофена, азотистые – карбазолами.

Ключевые слова: *горючие сланцы; органическое вещество; состав; насыщенные и ароматические углеводороды; гетероорганические соединения.*

Введение

Из всех известных твердых полезных ископаемых горючие сланцы (ГС) занимают особое место, поскольку представляют собой сложный органо-минеральный комплекс, содержащий условно от 10 до 50% органического вещества (ОВ) преимущественно сапропелевой природы. В пределах Сибирской платформы широко распространены ГС, природные битумы, сапропелитовые угли (богхеды), которые в силу разнообразия состава их органического вещества могут рассматриваться в качестве сырья для топливно-энергетической и химической промышленности страны.

В настоящее время наибольший интерес проявляется к горючим сланцам и богхедам Республики Саха (Якутия), представленных отложениями куонамской свиты в бассейне реки Оленек, где толщина пласта ГС достигает 8–12 м [1]. Сапропелитовые угли характеризуются высоким содержанием водорода (до 12%), летучих веществ (75–90%) и высоким выходом первичной смолы (до 50%) [2]. Государственный баланс запасов линзообразных залежей богхедов Таймыльского месторождения, располагающийся на площади 3,38 км², составляет 1 млн 49 тыс. т, поэтому перспективы исполь-

зования запасов богхедов достаточно высоки [3]. Изучение состава нетрадиционных углеводородных систем, процессов моделирования их образования в осадочном разрезе, количественная оценка природного сырья совершенно необходимы для определения их генерационного потенциала.

Цель настоящего исследования – охарактеризовать состав углеводородных и гетероорганических соединений растворимого органического вещества богхед Оленекского района Ленского бассейна.

Экспериментальная часть

Исследован образец горючего сланца (месторождение Таймыльское): возраст образования – мел, глубина залегания пластов – 15–20 м. Технический анализ образца горючего сланца (табл. 1) был проведен по стандартной методике [4]: определены влажность, зольность, выход летучих веществ и содержание карбонатов.

Т а б л и ц а 1

Характеристика образца ГС богхед

W^a , мас. %	A^d , мас. %			V^{daf} , мас. %
	общая	карбонатов	силикатов	
1,7	4,7	1,5	3,2	80,2

Примечание. W^a – влага аналитическая; A^d – зольность на сухое состояние топлива; V^{daf} – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива.

Органическое вещество (битумоид) ГС экстрагировали хлороформной смесью по методике [5, 6], согласно которой породу измельчали механическим путем до размера частиц 0,2–0,5 мм, взвешивали, помещали в гильзы из фильтровальной бумаги и экстрагировали в хлороформе в течение двух часов. Из битумоида горючего сланца богхед были выделены асфальтены, масла и смолы по методике [7] для дальнейшего исследования.

Элементный состав определяли с помощью CHNS-анализатора Vario EL Cube. Содержание кислорода оценивали по разности между 100% и суммой элементов C, H, N, S.

ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре «NICOLET 5700» в области 4000–400 см⁻¹.

Анализ содержания алканов в маслах битумоида проведен на газовом хроматографе «Кристалл-2000М». Условия проведения анализа: газ-носитель – гелий, колонка длиной 25 м и диаметром 0,22 мм, режим программированной температуры от 80 до 290°C со скоростью 5°C/мин, конечную температуру поддерживали постоянной в течение 10 мин. Масла битумоида дополнительно изучены методом двумерной газовой хроматографии с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором (ГХ–ГХ–МС), который в последнее время находит применение для анализа сложных смесей углеводородных и гетероорганических соединений различных природных объектов [8, 9]. Разделение образца проводили на газовом хроматографе

GC-Agilent 7890B с инжектором Split/Splitless, оснащенным термическим модулятором LECO GCxGC. Использовали колонки Rxi-17SilMS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной фазы 0,25 мкм и Rxi-5SilMS длиной 1 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной фазы 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий, постоянный расход 1,4 мл/мин. Программы термостатов: для первой колонки – начальная температура 80°C (0,2 мин), подъем до 340°C (5°C/мин), выдержка при конечной температуре 7,8 мин, для второй колонки – начальная температура 90°C (0,2 мин), подъем до 340°C (10°C/мин), выдержка при конечной температуре 3,8 мин. Масс-спектры получены на приборе LECO Pegasus 4D-C GCxGC-TOFMS при энергии ионизирующих электронов 70 eV, температуре ионизационной камеры 250°C. Сканирование масс-спектров осуществляли в диапазоне массовых чисел (m/z) от 45 до 600 а.е.м. Анализ и обработку данных проводили с помощью программы Leco ChromaTOF, версия 4.60.8.0. Для идентификации пиков использовали компьютерную библиотеку масс-спектров Национального института стандартов и технологий (NIST). ГХ–ГХ–МС-спектры получены при совместной работе с LECO EATC (European Application and Technology Center).

ИК-спектры получены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН.

Результаты и их обсуждение

По данным элементного анализа (табл. 2) битумоид горючего сланца богхед является сложной смесью углеводородных и гетероорганических соединений, среди которых преобладают структуры с повышенной степенью ароматичности (соотношение Н/С составляет от 1,17 до 1,62).

Таблица 2

Характеристика битумоида горючего сланца богхед

Образец	Выход, мас. %	Содержание, мас. %					Н/С
		С	Н	N	S	O	
Масла	4,1	81,26	10,97	0,32	0,96	6,49	1,62
Смолы	92,7	87,32	10,89	0,47	0,25	1,07	1,50
Асфальтены	3,2	85,47	8,33	1,37	1,44	3,39	1,17

В ИК-спектре фракций битумоида ГС (рис. 1) ярко проявляются полосы поглощения ароматического кольца (3051, 1605, 877, 812, 749 см^{-1}) и алкильных CH_x -групп (2 921, 2 851, 1 455 и 1 377 см^{-1}). О присутствии структур, содержащих ОН-группы (фенольной, спиртовой, карбоксильной), свидетельствует широкая полоса с максимумом 3 390–3 430 см^{-1} ; полоса с максимумом 1 710 см^{-1} обусловлена различными $\text{C}=\text{O}$ группами класса кетонов, кислот, сложных эфиров; полосы в области 1 695, 1 650, 1 035 см^{-1} принадлежат амидам и сульфоксидам. Значения соотношений оптических плотностей, представленные в табл. 3, говорят о доминировании ароматических структур над парафиновыми и нафтеновыми, а также о более высо-

ком содержанию во фракциях битумоида кислородсодержащих соединений и более низком содержании соединений с атомами серы и азота [10].

Таблица 3
Спектральные коэффициенты фракций битумоида ГС

Соотношение оптических плотностей полос	Мас- ла	Смолы	Асфальтены
Условное соотношение нафтеновых и парафиновых структур D_{975}/D_{725}	1,0	2,22	0,87
Условное соотношение ароматических структур D_{1610}/D_{1465}	1,8	0,28	1,01
Условное содержание парафиновых структур D_{725}/D_{1465}	0,22	0,12	0,44
Условное содержание S = O групп (сульфоксиды) D_{1030}/D_{1465}	0,36	0,165	0,58
Условное содержание C = O групп D_{1710}/D_{1465}	0,43	0,164	0,86

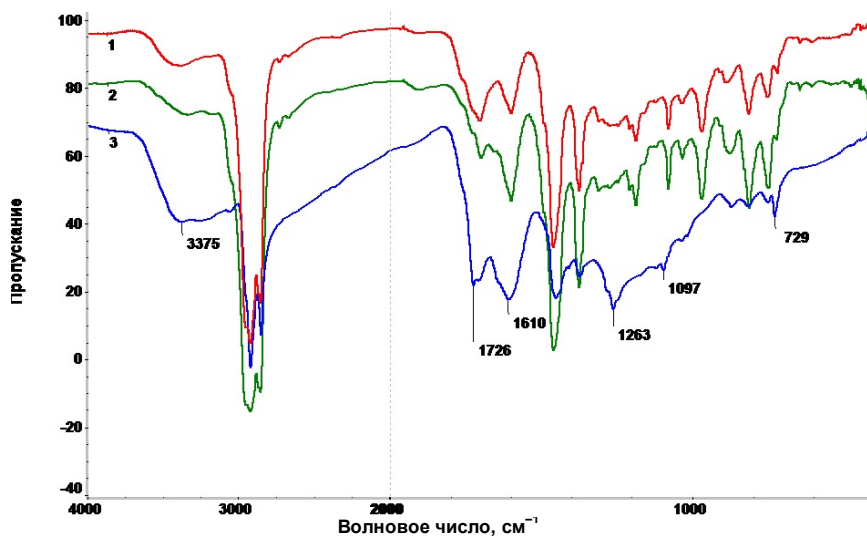


Рис. 1. ИК-спектры фракций битумоида ГС богхед:
1 – масла; 2 – смолы; 3 – асфальтены

Содержание хлороформных битумоидов пород является одной из важнейших геохимических характеристик растворимого органического вещества [11]. Газохроматографическим анализом масляной фракции битумоида ГС богхед определен гомологический ряд алканов с числом атомов углерода от 12 до 32.

Отмечено наличие бимодального молекулярно-массового распределения, максимумы зафиксированы на *n*-алканах C₁₈ и C₂₃. Это свидетельствует о существенной роли прибрежных водорослей или наземных растений при формировании состава исходного ОБ. В изучаемом образце алканы нормального строения преобладают над содержанием изопреноидных соединений. Доля *n*-алканов составляет 83,4% отн., изоалканов – 16,6% отн. (рис. 2).

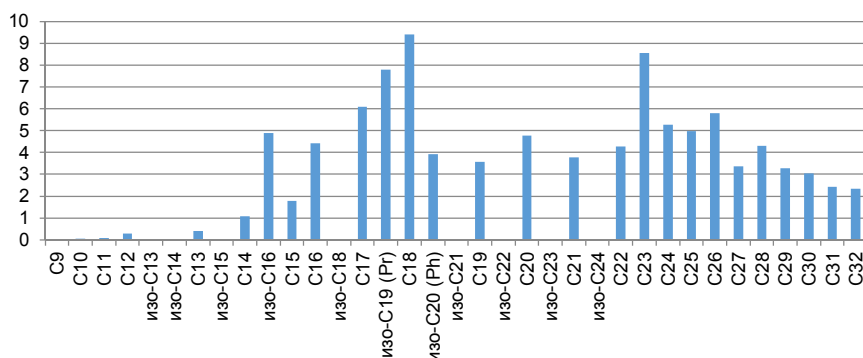


Рис. 2. Распределение алканов в масле битумоида ГС богхед

Возможность газохроматографического определения относительных концентраций реликтовых углеводородов нормального и изопреноидного строения позволяет рассчитать ряд параметров для изучаемого сланца (табл. 4). Одним из важнейших параметров, характеризующих органическое вещество, является содержание в его составе хемофоссилий, в частности пристана (Pr) и фитана (Ph). Известно, что образование пристана и фитана тесно связано с фитолом, входящим в структуру хлорофилла – зеленого пигмента растений. Отношение Pr/Ph в составе органического вещества может быть показателем окислительно-восстановительных условий диагенеза: так, в восстановительных условиях образуется преимущественно фитан, а в окислительных – пристан [12].

Таблица 4
Параметры по составу *n*- и изоалканов масла битумоида ГС богхед

Параметры состава алканов	
Pr/Ph	1,98
Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	1,28
Ph/ <i>n</i> -C ₁₈	0,42
Ki	0,76
CPI	0,79
K _н C ₁₇	0,88
K _н C ₁₆	1,12

Отношение Pr/Ph соответствует значению 1,98, что указывает на окислительные условия, существовавшие при накоплении ОБ. «Индексы созревания» Pr/*n*-C₁₇ и Ph/*n*-C₁₈ имеют значения 1,28 и 0,42 соответственно.

Согласно диаграмме Дж. Коннана и А.М. Кассоу, ОВ попадает в зону окислительных условий. Геохимический показатель CPI (Carbon Preference Index), характеризующий зрелость органического вещества, составляет 0,79, а значение коэффициента изопреноидности $K_i = 0,76$ [13]. Коэффициенты нечетности $K_{nч}C_{17} < 1$, четности $-K_{ч}C_{16} > 1$, что указывает на участие микробального материала на состав исходного ОВ [12]. Получаемые коэффициенты дают нам информацию о природе растворимого органического вещества горючего сланца. Однако геохимические и геологические выводы возможны после дополнительных исследований керогена (нерастворимого органического вещества).

Результаты анализа масляной фракции битумоида, полученные методом ГХ–ГХ–МС (рис. 3), свидетельствуют о том, что в составе ОВ горючего сланца богхед присутствуют: нормальные и изопреноидные алканы – 11,3%, моно- – 19,4%, би- – 10,2%, три- и полиароматические углеводороды – 29,5%, стераны – 0,4%, циклоалканы – 2,9%, гетероароматические соединения, содержащие в структуре атом азота (карбазолы – 0,2%) и серы (бензотиофены – 0,4%, дибензотиофены – 0,2% и бензонафтоотиофены – 9,7%), неидентифицированные вещества – 15,8% отн. [14]. Расчет площадей установленных групп соединений произведен в относительных процентах. К сожалению, сложность анализируемого объекта не позволила методом ГХ–ГХ–МС установить наличие структур, содержащих атом кислорода, хотя данные ИК-спектроскопии достоверно указывают на присутствие кислородсодержащих соединений в изучаемом образце.

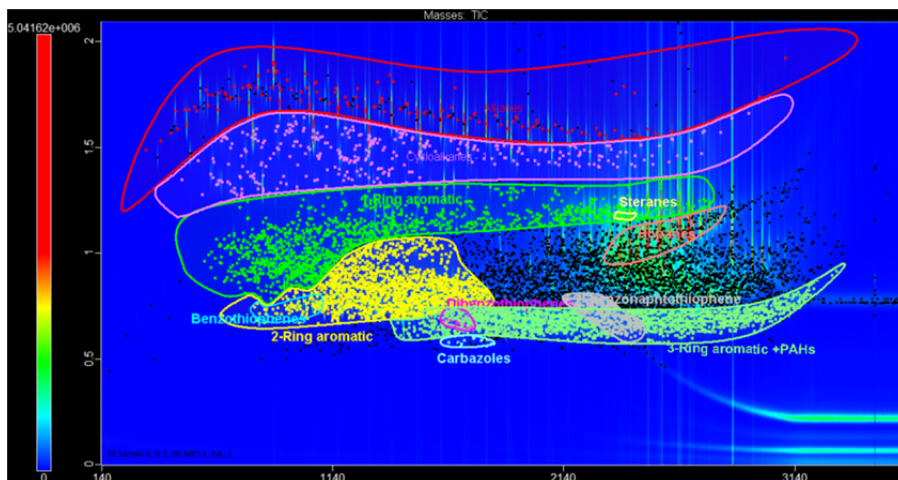


Рис. 3. ГХ–ГХ–МС-хроматограмма по полному ионному току масел битумоида ГС богхед

Заключение

Горючие сланцы вызывают наибольший интерес среди альтернативных источников нефти. По результатам проведенных исследований установле-

но, что битумоид является сложной смесью нормальных и изоалканов, стеранов, моно-, би-, полиароматических углеводородов бензопроизводных тиофена, карбазолов и кислородсодержащих соединений. Полученные результаты расширяют представления о составе ОВ горючих сланцев и позволяют рекомендовать дальнейшее проведение исследовательских работ по решению технологического использования природного сырья.

Литература

1. Проблемы нетрадиционной энергетики : материалы научной сессии Президиума СО РАН. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2006. 201 с.
2. Федорова Н.И., Павлуша Е.С. Термогравиметрическое исследование керогена горючего сланца и богхеда Оленекского района Ленского бассейна // Вестник Кузбасского государственного университета. 2009. № 2. С. 178–181.
3. Бодоев Н.В. Сапропелитовые угли. Новосибирск : Наука, 1991. 120 с.
4. Веселовский В.В. Испытание горючих ископаемых. М. : Госгеолиздат, 1951. 245 с.
5. Методические рекомендации по рациональному комплексу химических методов исследования нерастворимого органического вещества / под ред. А.Э. Конторовича. Новосибирск, 1986. 75 с.
6. Корчагина Ю.И. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. М. : Недра, 1976. 229 с.
7. Современные методы анализа нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темялко, Л.И. Хотынцевой. Л. : Недра, 1984. 432 с.
8. Tran T.C. et al. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010. V. 74, № 22. P. 6468–6484.
9. Ventura G.T. et al. The composition, origin and fate of complex mixtures in the maltene fractions of hydrothermal petroleum assessed by comprehensive two-dimensional gas chromatography // *Organic Geochemistry*. 2012. V. 45, № 1. P. 48–65.
10. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л. : Недра, 1971. 140 с.
11. Петров А.А. Углеводороды нефти. М. : Наука, 1984. 263 с.
12. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти и газа. М. : Мир, 1981. 501 с.
13. Сурков В.С. и др. Седиментогенез и геохимия ниже-среднеюрских отложений юго-востока Западной Сибири. Новосибирск : Наука, 1999. 213 с.
14. Козлова Е.В. и др. Технология исследования геохимических параметров органического вещества керогеносыщенных отложений (на примере Баженовской свиты, Западная Сибирь) // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология. 2015. № 5. С. 44–53.

Информация об авторах:

Король Ирина Степановна, канд. хим. наук, научный сотрудник ФГБУН Института нефтегазовой геологии и геофизики Томского филиала Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск, Россия). E-mail: korolIS@ipgg.sbras.ru

Савельев Вадим Владимирович, канд. хим. наук, зам. начальника отдела коррозии НИПИмор-нефтегаза СП «Вьетсовпетро» (г. Вунгтау, Вьетнам). E-mail: sav_vad@sibmail.com

Головки Анатолий Кузьмич, д-р хим. наук, зав. лабораторией физико-химических исследований керны и пластовых флюидов ФГБУН Института нефтегазовой геологии и геофизики Томского филиала Сибирского отделения Российской Академии наук, зав. лабораторией углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти ФГБУН Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск, Россия). E-mail: golovko@ipc.tsc.ru

I.S. Korol¹, V.V. Saveliev², A.K. Golovko^{1,3}

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch
Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation)

² Nipimorneftegas of JV Vietsovpetro (Vung Tau, Vietnam)

³ Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Science Siberian Branch (Tomsk, Russian Federation)

Composition of the soluble organic matter of oil shale of boghead from the Taimylyrskoe deposit

The paper presents the results of studies of soluble organic matter of oil shale from the deposit Taymylyrskoe (age of formation – chalk, depth of the layers 15–20 m).

The relevance of the work is the need to obtain information about the matter's chemical nature and to determine its generation potential.

A complex of modern physicochemical methods of analysis (extraction, infrared spectroscopy, gas chromatography, and two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector) enabled establishing the chemical nature of the soluble organic matter of oil shale of boghead from the Taymylyrskoe deposit. Gas chromatography was used to determine the relative concentration of relict hydrocarbons of normal and isoprenoid structure, and the calculated geochemical parameters of organic matter of the oil shale were $Pr/Ph = 1.98$, $Pr/n-C17 = 1.28$, $Ph/n-C18 = 0.42$, $Ki = 0.76$, $CPI = 0.79$.

It was established that the bitumen studied is a complex mixture of hydrocarbon compounds and heteroorganic compounds, dominated by structures with a high degree of aromaticity. In the composition of the soluble organic matter of oil shale, the present boghead normal and isoprenoid alkanes were 11.3%, mono 19.4%, bi 10.2%, tri- and polyaromatic hydrocarbons 29.5%, steranes 0.4%, cycloalkane 2.9%, and heteroaromatic compounds containing a nitrogen atom (carbazole 0.2 %) and sulphur (benzothiophene 0.4%, dibenzothiophene 0.2% and benzonafthothiophene 9.7%).

The results obtained enhance understanding of the composition of organic matter of oil shale and cause us to recommend further research on the technological use of natural raw materials.

Keywords: oil shale; organic matter; composition; saturated and aromatic hydrocarbons; heteroorganic compounds.

References

1. Materialy nauchnoy sessii Prezidiuma Siberian branch of the Russian Academy of Sciences. Problemy netraditsionnoy energetiki. Novosibirsk. Izdatelstvo Siberian branch of the Russian Academy of Sciences. 2006; P.201. (In Russian)
2. Fedorova N.V., Pavlusha E.S. Termogravimetricheskoe issledovanie kerogena goryuchego slantsa i bogkheda Olenekskogo rayona Lenskogo basseyna. Vestnik Kuzbass State University. 2009;2:178-181. (In Russian)
3. Bodoev N.V. Sapropelitovye ugli. Novosibirsk. Nauka. Siberian branch. 1991; P.120. (In Russian)
4. Veselovskiy V.V. Ispytanie goruachikh iskopaemykh. Moscow. Gosgeolizdat. 1951; P.245. (In Russian)
5. Pod red. Kontorovicha A.E. Metodicheskie rekomendatsii po ratsionalnomu kompleksu chimicheskikh metodov issledovaniya nerastvorimogo organicheskogo veshchestva. Novosibirsk. Nauka. 1986; P.75. (In Russian)

6. Korchagina Yu.A. Metody issledovaniya rasseyannogo organicheskogo veshchestva osadochnykh porod. Leningrad. Nedra. 1976; P.229. (In Russian)
7. Pod red. Bogomolova A.I., Temyanko M.B., Chotyntsyvoy L.I. Sovremennye metody analiza neftey. Leningrad. Nedra. 1984; P.432. (In Russian)
8. Tran T.C., Logan G.A., Grosjean E., Ryan D., Marriott P.J. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010;74(22):6468–6484.
9. Ventura G.T., Simoneit B.R.T., Nelson R.K., Reddy C.M. The composition, origin and fate of complex mixtures in the maltene fractions of hydrothermal petroleum assessed by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Organic Geochemistry*. 2012;45(1):48–65.
10. Glebovskaya E.A. Primenenie infrakrasnoi spektroskopii v neftyanoy geochimii. Leningrad. Nedra. 1971; P.140. (In Russian)
11. Petrov A.I.A. Uglevodorody nefti. Moscow. Nauka. 1984; P.263. (In Russian)
12. Tisso B., Velte D. Obrazovanie i rasprostranenie nefti i gaza. Moscow. Mir. 1981; P.501. (In Russian)
13. Surkov V.S., Serebrennikova O.V., Kazakov A.M., Devyatov V.P., Smirnov L.V., Komarov A.V., Tishchenko G.I. Sedimentogenez i geokhimiya nizhne-sredneyurskikh otlozheniy yugo-vostoka Zapadnoy Sibiri. Novosibirsk. Nauka. Sibirskaya izdatelskaya firma RAN. 1999; P.212. (In Russian)
14. Kozlova E.V., Fadeeva N.P., Kalmykov G.A., Balushkina N.S., Pronina N.V., Poludetkina E.N., Kostenko O.V., Yurchenko A.Ua., Borisov P.S., Bychkov A.Ua., Kalmykov A.G., Khamidulin R.A., Streltsova E.D. Tekhnologiya issledovaniya geokhimicheskikh parametrov organicheskogo veshchestva kerogenonasyshchennykh otlozheniy (na primere Bazhenovskiy svity, Zapadnaya Sibir). Vestnik Moscow University. Ser.4. Geologiya. 2015;5:44-53. (In Russian)

Information about the authors:

Korol Irina S., PhD, researcher Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: korolIS@ipgg.sbras.ru

Saveliev Vadim V., PhD, deputy chief of Department of corrosion Nipimorneftegas of JV "Vietsovpetro" (Vung Tau, Vietnam). E-mail: sav_vad@sibmail.com

Golovko Anatoly K., Professor of Science, head of laboratory of hydrocarbons and high-molecular petroleum compounds of Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Science Siberian Branch (Tomsk, Russian Federation). E-mail: golovko@ipc.tsc.ru

УДК 539.194: 666.113
DOI 10.17223/24135542/9/2

И.А. Бабина

Филиал Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Челябинск, Россия)

Вероятностные модели с заданными физико-химическими свойствами, используемые для разработки новых технологий изготовления стекол в авиации

Приведены энергетические расчеты по строению поверхностно-потенциальной энергии, которые указывают на согласование с теорией перестройки для структуры стекол. Приведены данные по анионному строению расплавов, полученные в модельном эксперименте, основанном на полумпирических и неэмпирических расчетах. Отмечены близость результатов, полученных для двух моделей, и их качественное и количественное соответствие экспериментальным данным. Показана возможность построения вероятностных моделей с учетом особенностей структурообразования оксидных систем с заданными физико-химическими свойствами, используемых для разработки новых технологий изготовления остекления кабин военных и гражданских самолетов и иллюминаторов для орбитальной космической станции посредством модельного эксперимента.

Ключевые слова: *расплавы; модификаторы; квантовохимические расчеты; комплекс; структурные фрагменты; стекла; решеточная модель; модельный эксперимент.*

Введение

Современное авиационное материаловедение, при всем его разнообразии, к современному стеклу предъявляет несколько ключевых требований. Среди них, кроме высокой прочности, – оптическая прозрачность, высокое светопропускание, увеличивающие диапазон визирования, антибликовые свойства, защита от воздействия солнечной радиации и других излучений, антиобледенительные свойства, обеспечивающие равномерное удельное сопротивление электрообогрева. Этот набор свойств позволяет говорить о стекле как о сложной оптической системе, а благодаря высоким прочностным качествам стекла, составляющего часть кабины самолета, была создана новая область науки и техники, введен термин «изделия конструкционной оптики».

Силикатное стекло – материал с уникальными свойствами [1]. Прозрачность, теплостойкость, прочность, возможность использования различных покрытий делают его незаменимым для остекления летательных аппаратов. Последние разработки материаловедов позволили кардинально изменить представление о силикатном стекле как о хрупком материале.

Современные методы упрочнения позволяют придать остеклению современных боевых самолетов прочность, достаточную, чтобы выдержать удар птицы весом около двух килограмм при скорости 900 км/ч. Компания «Сухой» впервые в мире изготовила из силикатного стекла лобовую и откидную часть фонаря самолета Т-50 в формате 3D. Достигнутые результаты дали толчок к оснащению подобным остеклением самолетов других заводов и конструкторских бюро. Сразу же появилась необходимость в модернизации, замене органического остекления на силикатное, например на самолетах Як-130, Су-35, МиГ-31, МиГ-35. После такой замены (т.е. улучшения прочностных характеристик остекления) МиГ-35, к примеру, впервые развил скорость до 2 000 км/ч, т.е. смог лететь быстрее в среднем на 40%, чем любой другой самолет в мире.

В последние десятилетия стеклообразующие неорганические системы на основе традиционных (оксидов кремния, бора, фосфора) и новых стеклообразующих соединений стали предметом повышенного внимания ученых и практиков. Оксидные материалы, содержащие оксид фосфора, являются перспективными для самого разнообразного применения в промышленности, в создании современных наукоемких производств, научных исследованиях [2].

Усилилось углубленное экспериментально-теоретическое изучение зависимости свойств и качеств стекла от его химического состава, что очень важно для поиска условий синтеза новых материалов с заданными свойствами.

Целенаправленный синтез материалов с заданными свойствами может эффективно осуществляться лишь на основе знания процесса их структурообразования, а также связи структуры материалов с их физико-химическими свойствами. При исследовании оксидных систем в решении этой задачи наряду с реальным экспериментом и теоретическими работами успешно применяется компьютерное моделирование – его уникальной особенностью является возможность прогнозирования и построения вероятностной модели.

Широкое применение нашли молекулярно-статистические модели, основанные на методах Монте-Карло и молекулярной динамики. Данные модели успешно применялись при изучении относительно простых по составу расплавов.

Во многих опубликованных работах по моделированию [3, 4] в основном использован эмпирический подход к описанию межатомного взаимодействия. Применение аналитической формы расчета энергий и определения параметров проводится поверхностно, причем параметры, полученные в различных работах, отличаются весьма значительно, невозможно придать им определенный физический смысл, т.е. модели являются по существу интерполяционными. В них потенциальные функции играют роль корректора при переходе от заданного расположения частиц системы к другим состояниям, получаемым путем изменения термодинамических параметров. Подобный подход принципиально не применим для прогнозирования.

Для прогнозирующего моделирования актуальна задача разработки такого системного подхода, в котором энергии межатомного взаимодействия

определяются до статистического или динамического моделирования и являются независимыми «входными» параметрами. Столь тщательный анализ энергий межатомного взаимодействия связан с тем, что в них заключена вся информация, определяющая специфику (индивидуальность) поведения атомов в модели.

Достоверность прогнозирования структуры и свойств при моделировании определяется корректностью оценки энергий взаимодействия атомов в исследуемой системе. В моделях практически отсутствует возможность оценки погрешности рассчитываемых свойств, т.е. с использованными в расчетах приближениями, подбором объектов и свойств, для определения параметров.

Актуальностью разработки системного подхода к анализу межатомного взаимодействия в молекулярно-статистических моделях оксидных систем можно считать метод, основанный на кластерных квантовохимических расчетах.

Предложенный и обоснованный в работе [5] подход является достаточно общим и может применяться в исследовании любых объектов с ионно-ковалентным характером связей.

Оптимальный состав оксидных композиций для указанных ниже применений определялся, как следует из анализа ранее опубликованных работ [1, 2], в основном путем подбора. Это объясняется тем, что в связи с трудностями осуществления структурных исследований оксидных материалов в области высоких температур недостаточно установлены взаимосвязи в цепочке состав – структура – свойства.

Эффективность современных научных исследований обусловлена комплексным применением теоретических разработок, натурального эксперимента и численным моделированием на ЭВМ. Стоит отметить, что в области высокотемпературных исследований организация натурального эксперимента весьма сложна, а также имеются специфические сложности и в организации модельного эксперимента. Однако если удастся построить адекватную вероятностную модель, появляется возможность более надежной интерпретации опытных данных, получение дополнительных, более систематичных результатов и более детального описания объекта исследования.

В данной и ранее опубликованных работах [6, 7] значительное внимание уделено изучению взаимосвязи состава и механизма структурообразования в неупорядоченных композициях, содержащих оксид фосфора P_2O_5 . В соответствии с этой целью решались следующие задачи: определение общих закономерностей в строении структурных фрагментов сеткообразующих оксидов по результатам квантовохимических расчетов и выявление статистических закономерностей в анионном составе силикатных и фторфосфатных расплавов с добавками оксида фосфора с использованием метода Монте-Карло. Были вынесены предположения, которые нашли свое отражение в следующих задачах:

1. Доказать, что для оксида фосфора молекулярные модели, построенные из тетраэдров PO_4^{3-} , хорошо воспроизводят экспериментальные значе-

ния геометрических параметров ближнего порядка и основные характеристики электронной структуры.

2. Утвердить предположение, что, с точки зрения квантовохимических расчетов, общими для этих, а также молекулярных моделей оксида кремния и бора являются стабильность значений длин и порядков связей, одинаковость свойств $X-O_M$ -связей с общим атомом мостикового кислорода. Ввиду постоянства зарядов атомов X и мостикового кислорода энергия этих моделей с высокой точностью может быть представлена в аддитивном приближении.

3. Выяснить, возможны ли различные механизмы структурных изменений, вызванные добавками оксида фосфора в силикатные расплавы, которые определяются оксидом-модификатором. В результате формируется либо микронеоднородная структура из силикатных и фосфатных областей (для оксида лития, натрия, кальция), либо происходит растворение атомов фосфора в силикатной сетке (для оксида магния).

4. Убедиться, что на примере фторфосфатных расплавов возможно построение неэмпирической модели, которая сможет давать такую же информацию об анионном строении, как и прецизионный натурный эксперимент. При этом для высокомолекулярных ионов модельный эксперимент может дать более детальное описание, чем натурный, и поспособствует интерпретации полученных опытных данных.

В литературных обзорах ранее опубликованных работ были представлены особенности строения и физико-химических свойств фосфорсодержащих стекол и расплавов и указаны перспективные направления для разработки новых фосфатных материалов. Проведенный анализ методов модельного исследования показал, что для решения поставленных задач, с учетом специфики выбранных объектов, наиболее адекватным является метод Монте-Карло в сочетании с решеточной моделью, структурные фрагменты которой анализируются методами квантовой химии.

Экспериментальная часть

В кластерном приближении полуэмпирическим и неэмпирическим методами квантовой химии были рассчитаны геометрические характеристики, распределение электронной плотности и формирование энергетических электронных зон для структурных фрагментов оксидов фосфора, кремния и бора. И установлено, что, так же как для оксидов бора и кремния, линейные модели оксида фосфора с граничными атомами водорода характеризуются достаточно стабильными значениями длин и порядков связей, а также перераспределением заряда в цепочке $P-O-P$.

В качестве примера в табл. 1 приведены характеристики линейных моделей оксида фосфора с граничными атомами водорода. Видно, что в группе линейных моделей, содержащих от 2 до 8 атомов фосфора, практически не меняются средняя длина и средний порядок $P-O_M-(P)$ связей. Это же касается зарядов атомов фосфора и мостикового кислорода. $P-O$ связи с

общим мостиковым кислородом одинаковы как по длине, так и по порядку связи. Полная энергия этих моделей с отклонением не более 0,0023% может быть представлена в аддитивном приближении.

Т а б л и ц а 1

**Характеристики моделей линейных структурных фрагментов-цепочек
оксида фосфора с граничными атомами водорода**

Число атомов в модели	$E \cdot 10^{-18}$ Дж	Погрешность аддитивного расчета $\gamma \% \cdot 10^{-2}$	$\langle L \rangle$, Å	Средний порядок Р (Р) $P-O_M-(P)$	Максимальная асимметрия длин / порядков	Заряды атомов		
						Р	O_M	O_d
1	215,832	—						
2	379,58	0,16	1,659	0,591	$\frac{1,001}{0,01}$	2,27	-1,072	-0,861
3	543,34	0,13	1,666	0,581	$\frac{1,011}{0,081}$	2,30	-1,092	-0,857
4	707,12	0,015	1,665	0,582	$\frac{1,013}{1,034}$	2,33	-1,092	-0,86
5	870,88	0,17	1,663	0,584	$\frac{1,015}{1,091}$	2,34	-1,091	-0,863
6	1034,67	0,015	1,664	0,586	$\frac{1,021}{1,118}$	2,35	-1,088	-0,872
7	1198,47	0,23	1,662	0,585	$\frac{1,023}{1,149}$	2,36	-1,091	-0,872
8	1362,2	0,12	1,662	0,585	$\frac{1,018}{1,112}$	2,33	-1,092	-0,873

Замена граничных атомов водорода на атомы лития приводит к ряду заметных изменений. Длина связи Р—О—(Р) возрастет, разброс ее значений увеличится: $L = 1,715 \pm 0,009$. Соответственно средний порядок связи уменьшается, а его разброс существенно увеличивается: $\langle P_{ap} \rangle = 0,56 \pm 0,01$.

В ходе исследования было установлено, что изменяется и перераспределение электронной плотности между атомами: заряд на атомах фосфора в среднем возрастает и составляет $2,27 \pm 0,05$; заряд на мостиковом атоме кислорода убывает: $q_{om} = -0,986 \pm 0,009$; $q_{od} = 0,846 \pm 0,01$ также убывает. Наиболее заметны изменения, связанные с симметрией соседних (с общим O_M) связей. Критерий асимметричности по длине связи возрастает до 1,17, а по порядкам связей (даже если не учитывать связи на концах цепочек) достигает 1,43. Сопоставление данных для линейных фрагментов трех оксидов кремния, бора, фосфора показывает, что в данном ряду длина связей возрастает, а ее порядок, соответственно, убывает. В этом же ряду увеличивается перераспределение заряда в цепочке Х—О—Х, т.е. возрастает вклад ионной составляющей в энергию связи. Асимметрия длин и порядков связей с общим O_M возрастает в ряду оксидов кремния, бора, фосфора. Таким образом, сеткообразующая способность оксида фосфора по всем этим характеристикам должна быть меньше, чем для оксида кремния и бора.

Дополнительно к этому были исследованы молекулярные модели фрагментов, образованных совместно связями Si–O–Si, Si–O–P, P–O–P. В результате установлены следующие закономерности: заряд на мостиковом атоме кислорода в цепочке P–O_M–Si равен среднему значению зарядов мостиковых атомов из цепочек Si–O_M–Si и P–O_M–P. То же выполняется и для суммы порядков сопряженных связей. При этом происходит «смещение» мостикового атома кислорода в сторону атома фосфора (длина связи Si–O_M–(P) возрастает, а длина связи P–O_M–(Si) убывает).

Для иллюстрации смешанной цепочки, образованной атомами Si и P, на рис. 1 приведен конкретный пример – это сшивание связью двух цепочек Si–O–P из Si–O–Si и P–O–P.

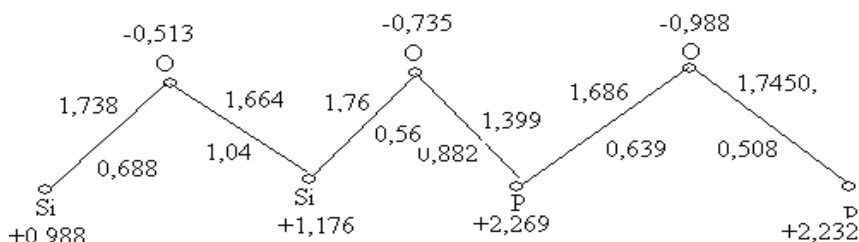
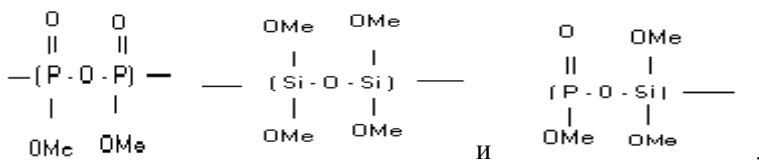


Рис. 1. Характеристики каркасных связей модели состава $(PO)_2Si_2(OLi)_8$

Проведена энергетическая оценка процессов структурообразования в оксидах, содержащих оксид фосфора. Она показала, что на поверхностях потенциальных энергий имеются достаточно выраженные минимумы, отвечающие линейным цепочкам, содержащим следующие фрагменты:



где Me = Li, Na, H.

Полученные в этих расчетах значения полной энергии позволяют сопоставить глубину минимумов для цепочек различной длины и различного состава.

В качестве «нулевой» оценки относительной стабильности структур рассчитывались разности глубин минимумов для гипотетических реакций структурообразования, в результате которых происходит образование мостиковых связей и в последующем увеличивается длина цепочки. Подобные реакции рассматривались также для P–O–P цепочек и для линейных структур, содержащих фрагменты P–O–P, Si–O–Si, Si–O–P. Расчет соответствует $T = 0$ K.

Реакции первого типа моделируют первый этап полимеризации – образование димеров. Для моделей с граничными атомами водорода, участву-

ющих в этих реакциях, были проведены расчеты (ab-initio) с базами STO-3G и расчеты полуэмпирическим методом PM3. Результаты этих расчетов обобщены в табл. 2.

Таблица 2

**Энергетический эффект (ΔE , Ккал/моль) образования мостиковых связей
в моделях с граничными атомами водорода ($Me = H$)**

Метод расчета	Значение энергетического эффекта (ΔE , Ккал/моль)	
	PM3	ab-initio (STO-3G)
Si–O–Si	5,99	5,36
P–O–P	6,04	17,78
P–O–Si	7,14	18,62

Отметим, что в подтверждение положений теории перестройки Ван-Везера энергетический эффект, рассчитанный двумя способами, оказался небольшим. Кроме того, в зависимости от рода оксида модификатора, соотношение в энергетических эффектах образования связей P–O–P, Si–O–Si, Si–O–P может изменяться различным образом.

В сопоставлении рассмотрены формирование электронной структуры для индивидуальных оксидов фосфора и кремния, а также изменение энергетического спектра при их смешении. Для оксида фосфора и кремния области расположения валентных зон близки и вид кривой плотностей состояния (рис. 2, 3) сходен.

При образовании совместных фрагментов структуры из тетраэдра $Si(OH)_4$ и $PO(OH)_3$ происходит формирование общей валентной зоны, однако при этом не образуются связывающие молекулярные орбитали, общие для всей цепочки X–O–X-связей.

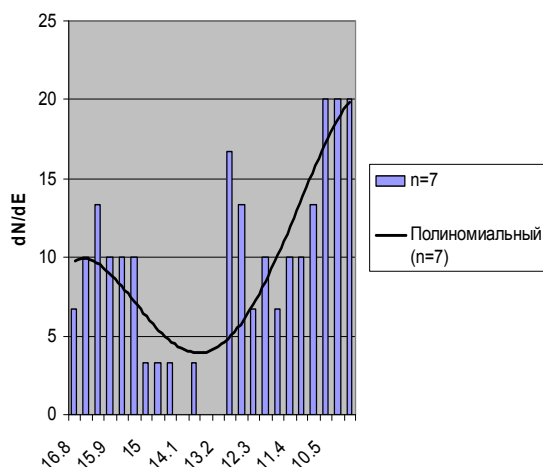


Рис. 2. Гистограммы плотностей состояний в валентной квазизоне линейных фрагментов структуры $Si_nO_{3n+1}H_{2n+2}$ (линия тренда – полином 7-й степени)

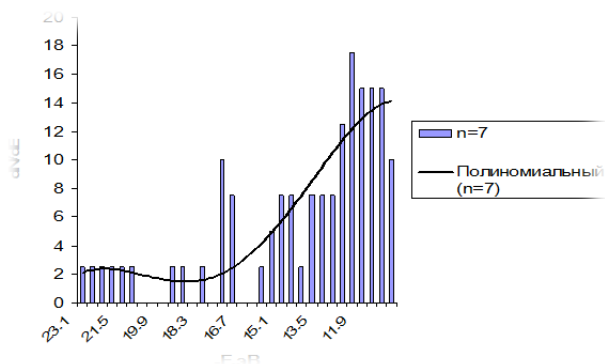


Рис. 3. Гистограммы плотности состояний в валентной квазисфере линейных фрагментов структуры P_2O_5 с семью атомами фосфора (линия тренда – полином 7-й степени)

Было исследовано влияние добавок оксида фосфора на структуру силикатных расплавов $SiO_2-P_2O_5-Me_2X$ в решеточной модели. В связи с важностью корректной оценки полной энергии решеточной модели в начале моделирования проведена более детальная проработка аддитивного метода расчета.

Объектом для квантовохимических расчетов в кластерном приближении является молекулярная модель фрагмента структуры исследуемого вещества. Такая модель может содержать до сотен атомов. Для исследования закономерностей структурообразования в системах на основе оксидов сеткообразователей оксида кремния и фосфора изучено порядка 100 молекулярных моделей с каркасом из Si–O–Si, P–O–P, Si–O–P связей.

На этих моделях определялась точность аддитивного расчета полной энергии решеточной модели. Полагалось, что полная энергия каждой модели может быть представлена в виде

$$F_n = \sum_{i=1}^k C_{in} \varepsilon_i,$$

где $n = 1, 2 \dots N$ (N – общее число моделей); $i = 1, 2 \dots k$ (k – число возможных видов связей); ε_i – энергия, соответствующая связи с номером.

Для нахождения численных значений ε_i по результатам квантовохимических расчетов использовалась следующая оптимизационная процедура. Была составлена целевая функция Y в виде разницы между энергиями E_n , полученными в независимом квантовохимическом расчете для каждой модели, и энергиями, представленными в виде суммы вкладов, соответствующих определенным типам связей:

$$Y = \sum_{n=1}^N (F_n(\varepsilon_i) - E_n)^2.$$

Далее был найден минимум целевой функции при заданных начальных значениях $\varepsilon_i(0)$ и заданных интервалах их варьирования. По завершении

расчетов на печать были выведены оптимизированные значения ε_i , целевая функция Y , а также абсолютные и относительные погрешности аддитивного расчета Y_n для каждой из моделей.

В проведенном исследовании проверялось влияние на точность аддитивного приближения следующих факторов: начальные значения и границы поиска; общее число моделей (N) при заданном химическом составе; тип связей, которым приписывались фиксированные значения ε_i ; выбор квантовохимического метода расчета, химического состава моделируемой системы.

Результаты и их обсуждение

Достаточно двух-трех последовательных уточнений начальных значений и границ поиска, чтобы при неизменных данных, использованных для оптимизации, прийти к однозначному результату по значениям ε_i , Y_n и Y .

При заданном химическом составе результаты оптимизационной процедуры зависят от того, какие модели и какое их число N используется при нахождении k -значений ε_i . Необходимое число моделей определялось следующим образом: N_1 моделей включалось в оптимизационную процедуру. Для них определялись относительные погрешности, Y_n ($n = 1, 2 \dots N_1$) и отношение Y_1/N_1 . Проверка показала, что существенное превышение какого-либо значения Y_m над остальными свидетельствует о том, что при квантовохимическом расчете для моделей с номером m не был достигнут наиболее глубокий минимум ППЭ. Для таких моделей проводились повторные квантовохимические расчеты.

Далее по полученным значениям ε_i находились относительные погрешности Y_α для нескольких (≈ 5) моделей, не задействованных в оптимизационной процедуре. Если значения Y_α существенно превышали наибольшее из значений Y_n , то размер базы моделей для оптимизации увеличивался до N_2 . Вновь определялись значения Y_2/N_2 и Y_n ($n = 1, 2 \dots N_2$) и т.д. Увеличение базы моделей прекращалось при достижении условий

$$\frac{Y_v}{N_v} = \frac{Y_{v-1}}{N_{v-1}} \text{ и } \max Y_v \text{ (} v = 1, 2 \dots N_v \text{) одного порядка с } \max Y_\alpha.$$

Расчеты показали, что для трехкомпонентных систем типа $P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ и $P_2O_5-SiO_2-Li_2O$ для получения оптимизированных трехцентровых вкладов в полную энергию необходимо было ≈ 16 моделей. При этом максимальная погрешность составляет ($Y_n \approx 0,07\%$).

Объединение указанных моделей в одну базу, которая будет представлять четырехкомпонентную систему (например, $P_2O_5-SiO_2-Na_2O-Li_2O$), приводит к возрастанию целевой функции на 13%. Как следует из данных, приведенных в табл. 3, изменение величины самих энергетических вкладов при изменении состава системы не превышает 0,1%.

**Энергетические вклады $\varepsilon_i \cdot 10^{-18}$ Дж, соответствующие трехцентровым связям
(расчет методом РМ-3)**

№	Связь	Моделируемая система			Среднее значение
		$P_2O_5-SiO_2-Na_2O$	$P_2O_5-SiO_2-Li_2O$	$P_2O_5-SiO_2-Na_2O-Li_2O$	
1	Si–O–Na	51,262	–	51,270	51,266
2	P–O–Na	70,674	–	76,680	70,677
3	Si–O–P	72,691	72,756	72,705	72,717
4	P–O–P	91,941	91,882	91,920	91,894
5	Si–O–Si	53,682	53,576	53,632	53,630
6	Si–O–Li	–	51,293	51,290	51,291
7	P–O–Li	–	70,642	70,628	70,635

Таким образом, при усложнении состава моделируемой системы $SiO_2-P_2O_5-Na_2O$ точность предложенного алгоритма расчета энергии несколько уменьшается, но в то же время остается достаточно высокой для выбранных объектов исследования.

Сопоставлением установлено, что представление полной энергии одних и тех же моделей в виде суммы энергетических вкладов, соответствующих трехцентровым связям типа Si–O–Si, Na–O–Na, P–O–Si, всегда на порядок точнее, чем аналогичное суммирование по двухцентровым связям типа Si–O, P–O, P=O и др.

При моделировании методом МК ранее установлено, что введение небольшого количества оксида фосфора существенно изменяет структуру расплавов системы SiO_2-MgO . Для проверки общности данного факта нами изучено влияние добавок оксида фосфора (до $x = 15$ мол. %) на структуру SiO_2-Li_2O , SiO_2-Na_2O , SiO_2-MgO , SiO_2-CaO .

Заключение

Таким образом, были уточнены закономерности формирования электронного энергетического спектра для линейных молекулярных моделей, образованных связями $X-O-X^I$ ($X, X^I = Si, P$). Установлен механизм влияния оксида-модификатора на ситуацию структурообразования при добавлении оксида фосфора в силикатные расплавы. А значит, показана возможность построения вероятных адекватных неэмпирических моделей структуры расплавов, с экспериментальной точностью воспроизводящих анионный состав.

Литература

1. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. М. : Мир, 2006. 288 с.
2. Лазерные фосфатные стекла / Н.Е. Алексеев, В.П. Гапонцев, М.Е. Жаботинский и др. М. : Наука, 1980. 352 с.
3. Бухтояров О.И. Исследование оксидных расплавов методом Монте-Карло // Известия АН СССР. Металлы. 1991. № 4. С. 124–129.

4. Сигал Дж. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. М.: Мир, 1980. Т. 1. 327 с.
5. Borgianni G., Granati P. Monte-Karlo calculation of ionic structure in silicate and aluminosilicate melts // *Met. Trans. B.* 1979. V. 108B, № 1. P. 21–25.
6. Бабина И.А., Воронцов Б.С. Энергетическая оценка процессов структурообразования в оксидах, содержащих P_2O_5 // *Научное обозрение*. 2005. № 6. С. 47–53.
7. Бабина И.А., Воронцов Б.С. Алгоритм расчета энергии для моделирования методом Монте-Карло оксидов на основе P_2O_5 // VI Международная конференция «Компьютерное моделирование 2005». СПб., 2005. С. 189–202.

Информация об авторе:

Бабина Инга Александровна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры математики и естественно-научных дисциплин, техники и технологии в металлургии филиала Федерального государственного казенного военного образовательного учреждения высшего образования «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» Министерства обороны Российской Федерации (г. Челябинск, Россия). E-mail: babina_inga@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 9, 15-26. DOI: 10.17223/24135542/9/2

I.A. Babina

The Branch of the Military Educational and Scientific Center of the Air Force "The Air Force Academy named after Professor N.Ye. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin" (Chelyabinsk, Russian Federation)

Probabilistic models with desired physical and chemical properties used to develop new technologies for glass production in aviation

The article shows the energy calculations on the structure of the potential surface energy (PES), which indicate agreement with the theory of restructuring for the structure of glass. Data is given on the anion structure of melts in the modeling experiment, based on semi-empirical and ab initio calculations. It notes the closeness of the results obtained for the two models and their qualitative and quantitative agreement with experimental data. By means of a model experiment, the possibility is shown of constructing probabilistic models, taking into account particularities of structure formation of oxide systems with given physical-chemical properties used for the development of new production technologies of glass cockpits of civil and military aircraft and illuminators for orbital space stations.

Keywords: Melt modifiers, quantum chemical calculations, complex, structural fragments, glass, lattice model systems, model experiment.

References

1. Shelby, John. Structure, properties, and technology of glass. M.: Mir, 2006; P.288.
2. Alekseev N.E., Gapontsev V.P., Jabotinsky M.E. Laser phosphate glass. M.: Nauka, 1980; P.352.
3. Bukhtoyarov O.I. Study of oxide melts by Monte Carlo simulation. *Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Metals.* 1991;4:124–129.
4. Semi-empirical methods of calculation of the electronic structure. V.1; TRANS. with eng. M.: Mir, 1980; P.345.
5. Borgianni G., Granati P. Monte-Karlo calculation of ionic structure in silicate and aluminosilicate melts. *Met.Trans.B.* 1979;108(1):21–25.

6. Babina I.A., Vorontsov B.S. Energy evaluation of the processes of structure formation in oxides containing. *Journal Scientific review*. 2005;6:47–53.
7. Babina I.A., Vorontsov B.S. Energy evaluation of the processes of structure formation in oxides containing. *Journal Scientific review*. 2005;6:47–53.
8. Babina I.A., Vorontsov B.S. The Algorithm of calculation of energy for simulations using the Monte-Carlo oxides on the basis of. *VI international conference "Computer simulation of 2005"*. 2005;189–202.

Information about the author:

Babina Inga A., Candidate of the Physico-Mathematical Sciences Department of Mathematics and Natural Sciences (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: babina_inga@mail.ru

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 54.546.05/.546.08
DOI 10.17223/24135542/9/3

В.Э. Суровая, К.Н. Кравченко

*Кузбасский государственный технический университет
им. Т.Ф. Горбачева (г. Кемерово, Россия)*

Переработка отходов производства серной кислоты

Проведен анализ отходов производства серной кислоты контактным способом. Установлено, что основными отходами производства являются серный кек и отработанный ванадиевый катализатор, накопление и хранение которых наносит непоправимый вред окружающей среде и человеку. Предложены пути регенерации и получения из отходов технических продуктов, вследствие чего предполагаются снижение выбросов, их количества и экономия запасов сырья. Представлена методика подготовки и получения продуктов из вторичного сырья производства серной кислоты. Описаны испытания готовых продуктов, их соответствие техническим нормам и правилам.

Ключевые слова: *серный кек; ванадиевый катализатор; отходы; серная кислота; регенерация; отработанная кислота; сера.*

Введение

Решение проблемы переработки отходов приобретает за последние годы первостепенное значение. В условиях постоянного ухудшения экологической обстановки выдвигается необходимость обеспечить максимально возможную безвредность технологических процессов и безопасную утилизацию отходов.

Известно, что отходы при бесконтрольном размещении засоряют природный ландшафт, являются источником поступления вредных химических, биологических и биохимических препаратов в окружающую природную среду. Проблема утилизации промышленных отходов, в частности отходов серноокислотных производств, ставит наиболее остро вопрос выбора оптимальных методик их переработки.

В области модернизации и реконструкции существующих технологий серноокислотных производств выполнен большой объем работы на многих предприятиях России.

По вопросам путей технической модернизации отрасли минеральных удобрений отмечается, что модернизация производства серной кислоты может быть основана на российских технологиях «двойное контактирование – двойная абсорбция» (ДК–ДА) и «одинарное контактирование» (ОК). Перспективными являются агрегаты большой мощности 500–1 000 т/сут.

Практически все серноокислотные системы на предприятиях России имеют значительный капитальный износ, что связано с большими ежегод-

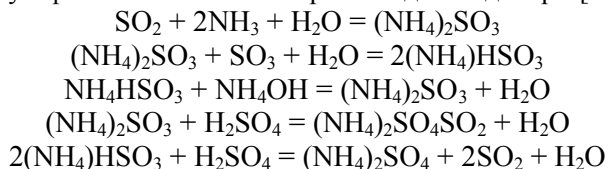
ными затратами на капитальный и текущий ремонт. Кроме этого, существующие технологии морально устарели и не вполне отвечают изменившимся технико-экономическим и экологическим требованиям.

На настоящем уровне промышленного развития наиболее реальной является стратегия поэтапной реконструкции и модернизации отдельных узлов и отделений действующих серноокислотных систем с одновременной интенсификацией и повышением эффективности производства при относительно невысоких инвестициях.

В качестве основных направлений реконструкции серноокислотных производств предлагаются пути использования более эффективного сырья с упрощением технологического процесса и снижением эксплуатационных расходов, интенсификация серноокислотных систем путем увеличения концентрации диоксида серы в системах до 11,5–12,0 об. % с использованием более эффективных катализаторов, оптимизация использования тепла сжигания серы и конверсии диоксида серы с увеличением выработки энергетического пара с последующим его использованием для производства собственной электроэнергии, использование отходов производства в повторном производстве или получение новых материалов на их основе [1].

На сегодняшний день контактным методом вырабатывается порядка 80% серной кислоты в мире. Он заключается в одностадийном или двухстадийном катализе, в результате чего 99,7% SO_2 переходит в SO_3 .

Выход SO_3 в виде белого тумана составляет 99%. В башенном абсорбере SO_3 реагирует с концентрированной серной кислотой H_2SO_4 с образованием пироксерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Из этого соединения путем контролируемого разбавления водой получают либо чистую (бесцветную 100%-ную) серную кислоту, либо концентрированные водные растворы H_2SO_4 . По методу ОК требуется обязательная очистка отходящих газов, а именно: улавливание SO_2 из отходящих газов раствором сульфит-бисульфита аммония с дальнейшим разложением в растворе серной кислоты с массовой долей 93% с образованием раствора сульфата аммония и газообразного диоксида серы [Там же]:



В результате чистки и ремонта оборудования и других производственных процессов получения серной кислоты контактным способом образуются отходы, такие как отработанный ванадиевый катализатор, серный кек и отработанная серная кислота. Поиск путей использования отходов производства серной кислоты ведется во всех промышленно развитых странах.

Выбор метода переработки зависит главным образом от состава образующихся отходов. Зачастую требуется предварительная подготовка к регенерации или предварительная очистка, сопровождающаяся методами экстракции, окисления, высаливания, коагуляции, адсорбции, термического разложения.

Применяя технологии по переработке отходов сернокислотных производств, следует учитывать, что некоторые из них токсичны и/или взрывоопасны, что предполагает специальные защитные меры при проектировании цехов и участков по переработке. Так, пентаоксид ванадия, входящий в состав отработанного ванадиевого катализатора в количестве 7–15 об. %, является токсичным веществом, относится ко II классу опасности. Сера, входящая в состав серного кека в количестве не менее 35–40 об. %, относится к III классу опасности, а отработанная серная кислота – ко II классу. Накапливание и хранение данных веществ наносят непоправимый вред окружающей среде и жизнедеятельности человека.

В табл. 1 представлено количество отходов сернокислотного производства.

Т а б л и ц а 1

Количество отходов сернокислотного производства

Наименование выброса	Количество отходов, кг/сут	Периодичность	Характеристика выброса		
			Состав выброса, массовая доля, %	Физические показатели, плотность, кг/м ³	Класс опасности отходов
Шлам-битум, содержащий серу при очистке бункер-плавилок, сборников серы и фильтров серы	204,27	Образование постоянное, выгрузка периодическая при чистке оборудования	S = 56,34 Fe ₂ (SO ₄) ₃ = 8,8 Al ₂ O ₃ = 1,08 CaO ₂ = 0,61 MgO = 1,5 SiO ₂ = 31,24 H ₂ O = 0,18 н/пр = 0,18	Твердая комовая масса, нелетучая, нерастворимая, горючая. Насыпная плотность 1 500	IV класс
Шлам от коррозии и чистки оборудования при чистке газоходов сернистого газа, сборников кислоты	30,3	Образование постоянное, выгрузка периодическая при чистке оборудования	H ₂ O = 53,40 Na ₂ CO ₃ = 9,90 Fe ₂ O ₃ = 17,0 Fe ₂ (SO ₄) ₃ = 3,3 Al ₂ (SO ₄) ₃ = 0,33 Ca ₂ SO ₄ = 0,02 Mg SO ₄ = 5,50 Cu SO ₄ = 0,10 Cr ₂ (SO ₄) ₃ = 2,75	Густая, пластичная масса, едкая, негорючая. Плотность 2 000	IV класс
Отработанный ванадиевый катализатор (ИК-1–6, СВД, СВС)	До 10 000	8 сут в год, в период капитального ремонта при замене катализатора	V ₂ O ₅ – до 5,6 K ₂ O – до 12,10 сульфаты – 3,6 Al ₂ O ₃ – до 0,5 CaO – до 4,20 SiO ₂ – до 71,7 H ₂ O – остальное	Твердая контактная масса, нелетучая, нерастворимая. Плотность 800	II класс
Сточная вода, содержащая сульфат-ионы, проливы кислоты	До 30	Постоянно, 8 760 ч в год	Массовая концентрация сульфат-ионов не более 100 мг/дм ³	ПДКв – 500,0 мг/дм ³ ПДК рыб. хоз. – 100 мг/дм ³ Плотность 3 500 при 12–18%	–

Экспериментальная часть

Подготовка пробы отработанного ванадиевого катализатора. Известно, что в контактном аппарате происходит окисление сернистого ангидрида в серный в присутствии ванадиевого катализатора [1]. Удаление отработанного ванадиевого катализатора происходит периодически 8 сут/год, при капитальных ремонтах с заменой на новый катализатор.

Отработанный ванадиевый катализатор (ОВК) составляет 10 т/сут [2].

Содержание, %:

- оксид ванадия(V) – до 5,6;
- оксид калия – до 12,10;
- сульфаты – 3,6;
- алюминия оксид – до 0,5;
- кальция оксид – до 4,20;
- кремния оксид – до 71,7;
- вода – 2,3.

Отработанный ванадиевый катализатор – это отход производства серной кислоты [2]. Внешний вид – твердая контактная масса, нелетуча, нерастворима. Обычно имеет вид сот или гранул. Подготовку образцов осуществляли следующим образом: несколько гранул катализатора опускали в фарфоровую чашку и, предварительно взвесив пустую чашу, измельчали.

Для приготовления рабочего раствора, который впоследствии будет сформирован в рабочий образец, использовали оптимальные пропорции (с расчетом на готовый образец $m = 100$ г) [3]:

- ОВК = 41,9 г;
- $K_2SO_4 = 128$ г;
- кислота серная = 98 мл.

Приведенный состав раствора в общей сумме составил 100 г готового продукта.

В предварительно прокаленный фарфоровый тигель отмеряли 2–3 г анализируемого катализатора с точностью до 0,0001 г. Затем тигель с навеской помещали в муфельную печь «Тулячка–ЗП» и прокаливали до постоянной массы при температуре 200°C в течение 10 мин.

Регенерированный катализатор готовили, используя порошок ОВК: смешивали его с раствором бисульфата калия и формировали в присутствии пластификатора (стеариновая кислота или графит).

Бисульфат калия готовили в металлической емкости по реакции



Образцы катализатора высушивали при температуре 120°C до влажности 20–22%. Далее катализатор прокаливали при температуре от 200 до 500°C в течение 30 мин.

Определение оптической плотности раствора ОВК [4–7]. Измельченный отработанный ванадиевый катализатор, содержащий примеси, массой 0,2 г помещали в кварцевый цилиндр вместимостью 15 мл, смачивали водой, приливали 2 мл 3,6N раствора серной кислоты, помещали на водяную баню

с температурой 70–80°C до полного растворения образца, охлаждали до комнатной температуры, доводили водой до метки 10 мл и перемешивали.

Из полученного раствора отбирали аликвоту 2 мл в кварцевый цилиндр, устанавливали раствором аммиака $\text{pH} = 2\text{--}2,5$, добавляли 0,4 мл раствора бромноватокислого калия, доводили раствором уксусной кислоты до метки 5 мл, перемешивали, добавляли 0,2 мл раствора Аш-кислоты, перемешивали. Цилиндры с растворами погружали на водяную баню с температурой 50–52°C и выдерживали при этой температуре в течение 15 мин, быстро охлаждали до комнатной температуры. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряли на фотоколориметре ($\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ нм}$), в качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду.

Подготовка пробы кека серного. В бункер-плавилках, приемных сборниках, отстойнике происходит осаждение крупных и тяжелых примесей, содержащихся в комовой сере в виде шлама. Удаление шлама из этих аппаратов производится периодически, по мере накопления.

Серный кек – это отход производства серной кислоты [2]. Внешний вид – твердая порода различной формы и размера.

Образование кека серного (шлам-битум, содержащий серу [2, 3]) составляет 4,32 кг/т серной кислоты.

Содержание, %:

- сера элементарная – до 56,34;
- сульфат железа(III) – до 8,88;
- алюминия оксид – до 1,08;
- кальция оксид – до 0,61;
- кремния диоксид – до 31,23;
- магния оксид – до 1,5;
- вода – 0,36.

Для анализа предварительно брали несколько камней серного кека, опускали в фарфоровую чашку и измельчали (предварительно взвесив пустую чашу). Таким образом, подготовили 5,5–6 г пробы.

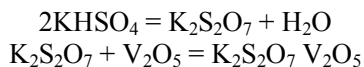
Содержание гигроскопичной влаги серного кека (в массовых долях) определяли по потере массы пробы в результате сушки до постоянной массы. Для анализа использовали 5 г серного кека, взвешенного на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. В предварительно высушенный до постоянной массы бюкс помещали 5 г пробы, затем ставили в сушильный шкаф при температуре 100°C и сушили в течение одного часа. По истечении указанного времени бюкс извлекали из сушильного шкафа, закрывали крышкой и помещали в эксикатор. После охлаждения бюкс взвешивали и ставили в сушильный шкаф еще на 30 мин. Операции повторяли до постоянной массы.

Гравиметрический метод определения общего содержания серы [3] основан на ее переводе в растворимое состояние разложением серного кека смесью концентрированных азотной и соляной кислот («царской водкой»). При этом образовывались сульфат-ионы, которые в дальнейшем осаждались с помощью хлорида бария.

Кек серный для анализа помещали в термостойкий стакан емкостью 300 мл. К нему добавляли 15 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Стакан накрывали часовым стеклом и оставляли под тягой до прекращения выделения оксидов азота. Стакан с растворенным серным кеком ставили на песчаную баню и при постоянном перемешивании приливали раствор хлорида бария, нагретый до кипения. После осаждения сульфат-ионов пробу оставляли на песчаной бане еще на 30 мин. По истечении указанного времени содержимое стакана отфильтровывали на беззольном фильтре. Фильтр с осадком переносили в предварительно прокаленный и взвешенный тигель и прокаливали в муфельной печи 20 мин. Затем тигель охлаждали в эксикаторе и взвешивали.

Результаты и их обсуждение

В результате исследований отработанного ванадиевого катализатора было установлено, что в процессе прокаливания образовавшийся $K_2S_2O_7$ V_2O_5 имеет температуру плавления выше $280^\circ C$ и растворяется в избытке пиросульфата калия.



Влажность полученного таблетированного катализатора составила 26–30%.

Значение оптической плотности контрольного опыта по чистому пентаоксиду ванадия вычитали из значения оптической плотности испытуемого раствора и по полученному значению находили массу ванадия.

Массовую долю ванадия (X) в процентах вычисляли по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 5 \cdot 10^{-4},$$

где m – масса ванадия в образце, мкг; m_1 – масса навески анализируемой пробы, г.

Таблица 2

Значение допускаемых расхождений

Массовая доля ванадия, %	Допускаемые расхождения, %
$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Расхождения результатов двух параллельных определений и результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 2. Установлено, что массовая доля ванадия в образце составила $4,8 \cdot 10^{-5}$.

Литература

1. Чернышев А.К., Левин Б.В., Туголуков А.А. Серная кислота: свойства, производство, применение. М. : ИНФОХИМ, 2014. Т. 1. 654 с.
2. Исследование методов, способов и практики утилизации серы в России : отчет. М. : [б. и.], 2008. 91 с.
3. ГОСТ 17608-91. Плиты бетонные тротуарные. Технические условия. М. : ИПК Изд-во стандартов, 1992. 19 с.
4. Неведров А.В., Трясунов Б.Г., Жбырь Е.В. Технический анализ сырья : метод. указания к лаб. работе по дисциплине «Общая химическая технология» для студентов специальностей 240301, 240401, 240502 и 240801 всех форм обучения. Кемерово : [б. и.], 2011. 10 с.
5. ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М. : Минздрав России, 2003.
6. ГОСТ 23862.20-79. Редкоземельные металлы и их окиси.
7. Мухленов И.П. и др. Технология катализаторов / под ред. И.П. Мухленова. Л. : Химия, 1979. 272 с.

Информация об авторах:

Кравченко Кристина Николаевна, магистрант 2-го курса кафедры технологии неорганических веществ и наноматериалов Института химических и нефтегазовых технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» (г. Кемерово, Россия). E-mail: daimon1605@mail.ru

Суровая Виктория Эдуардовна, канд. хим. наук, ст. преподаватель кафедры технологии неорганических веществ и наноматериалов Института химических и нефтегазовых технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» (г. Кемерово, Россия). E-mail: sur.vik@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 9, 27-34. DOI: 10.17223/24135542/9/3

V.E. Surovaya, K.N. Kravchenko

Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev (Kemerovo, Russian Federation)

Processing of sulfuric acid production waste

Waste processing is relevant, given the limited availability of raw materials and resources.

The production of sulfuric acid requires special attention. Operating enterprises often store waste at their production sites, or it is disposed of in violation of a number of requirements for handling industrial waste.

Almost all sulfuric acid systems at Russian enterprises have significant capital depreciation, which is associated with large annual costs for capital and current repairs. In addition, existing technologies are morally obsolete and do not fully meet the changed technical, economic, and environmental requirements.

At the present stage of industrial development, the most realistic strategy is the phased reconstruction and modernization of individual units and departments of existing sulfuric acid systems, with simultaneous intensification and improvement of production efficiency, with relatively little investment.

As the main directions of reconstruction of sulfuric acid production, approaches of using more efficient raw materials with simplification of the technological process and lowering of operating costs are suggested, and intensification of sulfuric acid sys-

tems by increasing the concentration of sulfur dioxide in systems to 11.5–12.0% (vol.) using more efficient catalysts, optimization of the use of heat of sulfur combustion, and conversion of sulfur dioxide with an increase in the production of energy vapor, followed by its use for producing electricity, the use of production waste in recycling, or the production of new materials based on them.

In the production of sulfuric acid, waste products are formed by contact, as a result of cleaning and repair of equipment, acid spills, and used materials such as spent vanadium catalyst, sulfur cake, and spent sulfuric acid.

The choice of the method of processing depends mainly on the composition of the waste generated. Often, preliminary preparation for regeneration or preliminary purification is required, accompanied by extraction, oxidation, salting out, coagulation, adsorption, and thermal decomposition.

In applying technologies for processing sulfuric acid production waste, it should be taken into account that some of them are toxic and/or explosive, which necessitates special protective measures when designing workshops and processing sites. Thus, vanadium pentoxide included in the exhausted vanadium catalyst in the composition of 7–15% (vol.) is a toxic substance, a Category 2 hazard.

The research conducted enabled understanding the main mechanism for processing vanadium catalyst, thus obtaining a regenerated product of the conversion of sulfur dioxide.

The paper considers the main ways of regeneration of valuable components, processing them into new products of sulfuric acid production.

The optimum mode is selected and described. The design of the sulfuric acid plant is being developed with the separation of catalyst regeneration.

Keywords: *sulfur cake; vanadium catalyst; waste; sulfuric acid; regeneration; spent acid; sulfur.*

References

1. Chernyshev A.K., Levin B.V., Tugolukov A.A. Sulfuric acid: properties, production, application. V. 1. Moscow: INFOHIM, 2014; P. 654. In Russian
2. Research of methods, methods and practices of sulfur utilization in Russia. Research Group. Info Mine. Moscow. 2008; P. 90. In Russian
3. GOST 17608-91. Concrete paving slabs. Technical conditions. In Russian
4. Technical analysis of raw materials. Methodical instructions to laboratory work on the discipline "General chemical technology" for students of specialties 240301, 240401, 240502 and 240801 of all forms of education. Nevedrov A.V., Tryiasunov B.G., Zhbyr E.V. Kemerovo. 2011; P. 10. In Russian
5. GN 2.2.5.1313-03. "Maximum permissible concentration (MPC) of harmful substances in the air of the working area" dated April 27, 2003. In Russian
6. GOST 23862.20-79. Rare earth metals and their oxides. In Russian
7. Technology of catalysts. Ed. I.P. Mukhlenova. Leningrad: Chemistry, 1979. In Russian

Information about the authors:

Kristchenko Kristina N., Master of II course, Department of Technology of inorganic substances and nanomaterials of Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education "T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU)" (Kemerovo, Russian Federation). E-mail: daimon1605@mail.ru

Surovaya Victoria E., PhD, sen. Lecturer, Department of Technology of inorganic substances and nanomaterials of Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education "T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU)" (Kemerovo, Russian Federation). E-mail: sur.vik@mail.ru

УДК 66.095268:633.878.43
DOI 10.17223/24135542/9/4

**А.С. Чикунов¹, И.И. Афиногенова^{1,2}, А.Б. Аюшеев¹,
М.А. Есипчук³, О.П. Таран^{1,2}**

¹ *Институт катализа СО РАН (г. Новосибирск, Россия)*

² *Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск, Россия)*

³ *Институт химии новых материалов НАН Беларуси (г. Минск, Беларусь)*

Влияние условий органосольVENTной варки биомассы березы на выходы и свойства этанол-лигнина

Проведено исследование процесса органосольVENTной делигнификации биомассы березы белой в водно-этанольной смеси при варьировании основных параметров процесса – температуры, загрузки образца, времени реакции. Изучено каталитическое действие раствора NaOH на процесс делигнификации. Определены оптимальные условия процесса. Лигнин, полученный в этих условиях, обладает высокой степенью чистоты, малым содержанием гемицеллюлоз, а твердый остаток целлюлозы представляет высокую ценность ввиду низкого содержания лигнина.

Ключевые слова: *лигноцеллюлозная биомасса; древесина березы; органосольVENTный лигнин; катализ.*

Введение

Постоянный рост населения Земли и сопутствующее обострение экологических угроз, вызванных использованием традиционного ископаемого сырья, вынуждает научное сообщество активизировать усилия по поиску альтернативных возобновляемых источников энергии и сырья. Одним из наиболее привлекательных путей решения данной проблемы может стать переработка быстро возобновляемой биомассы растительного происхождения в ценные продукты.

Ежегодно в мире образуется более 200 млрд т биомассы [1], которая на 99% состоит из растительного лигноцеллюлозного сырья, представляющего собой комплекс биополимеров сложного состава. Основными структурными компонентами лигноцеллюлозной биомассы являются целлюлоза (40–50%), гемицеллюлоза (20–30%), лигнин (20–30%), экстрактивные вещества (3–4%) и минеральные компоненты (~1%). Содержание этих компонентов может варьироваться в зависимости от вида растений [2]. Целлюлоза и гемицеллюлоза используются для производства сахаров. Кроме того, целлюлозу используют при производстве бумаги, биоэтанола и других ценных продуктов [3–4]. В то же время лигнин в лучшем случае перерабатывается в брикеты для сжигания, а зачастую складывается для даль-

нейшей утилизации. Например, на территории России к 2010 г. накоплено примерно 95 млн т гидролизного лигнина [5].

Несмотря на то что существует ряд химических способов, обеспечивающих разделение растительной биомассы на компоненты, целевым продуктом в каждом из них является целлюлоза (например, сульфитный, Крафт, щелочной процессы) [6]. Лигнин, получаемый вышеперечисленными методами, характеризуется высокой степенью полимеризации, что делает его ещё более инертным для дальнейшей переработки. Кроме того, такой лигнин содержит в своем составе серу и тем самым представляет не только экологическую угрозу, но и является каталитическим ядом.

Наряду с традиционными методами известен процесс органосольвентной варки древесины, в основе которого лежит разделение лигноцеллюлозного сырья в присутствии различных органических растворителей, таких как метанол, этанол, уксусная и надмуравьиная кислоты, а также их водных растворов при температурах 453–473 К [7]. Данный процесс рассматривается как экологически чистый, поскольку проводится в относительно мягких условиях и не применяются агрессивные кислотные и щелочные реагенты. В отличие от традиционных методов выделения лигнина, органосольвентный подход обеспечивает хорошую растворимость лигнина и не приводит к существенному изменению его структуры. В ходе процесса происходит разрушение связей между молекулами лигнина и углеводов, а также α -O-4' связей молекул лигнина [8].

Используя метод органосольвентной варки, можно выделять высококачественную целлюлозу, при этом получая лигнин, наиболее приближенный к нативному. Такой лигнин в дальнейшем может перерабатываться методом каталитической деполимеризации с получением трех основных мономеров: кумарилового, кониферилового и синапилового спиртов, состоящих из фенольных единиц, а именно п-гидроксифенила, гваякола, сирингола с присоединённой к ним неразветвлённой трёхуглеродной цепью. Данные вещества могут быть использованы для производства веществ с высокой добавочной стоимостью – биотоплива и топливных добавок, компонентов клея, резины и других материалов [9].

Известно, что лигнины из древесины лиственных пород, как правило, содержат больше сирингиловых единиц, тогда как хвойные содержат больше гваяцильных единиц. Лигнины травянистых растений содержат обе единицы, а также значительное количество гидроксифенильных компонентов. Однако структура выделяемого лигнина существенно зависит не только от вида растения, но и от условий проведения органосольвентной варки. В процессе выделения лигнина могут протекать реакции, приводящие к изменению его структуры. Например, при разрыве α -O-4' или α -O-H связи лигнина могут образовываться карбокатионы, которые в дальнейшем вступают в реакцию нуклеофильного присоединения с молекулами спирта из растворителя [10]. При выделении лигнина данным способом для повышения эффективности можно применять кислотные либо щелочные катализаторы [6]. Все вышеперечисленные достоинства органосольвентного

метода достижимы лишь в узком диапазоне параметров проведения процесса и требуют оптимизации условий реакции делигнификации в зависимости от природы конкретного сырья.

Цель данной работы – оптимизация методики выделения этанол-лигнина из измельченной биомассы березы белой в результате изучения влияния таких параметров органосольвентной варки, как: температура, загрузка образца, время варки, а также присутствие и концентрация щелочного катализатора на выходы лигнина, состав и свойства продуктов.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. При выполнении работы использовались следующие реактивы: этанол мед. 98%-ный, диэтиловый эфир, 72%-ный HCl (ос.ч.), H₂SO₄ (ос.ч.), вода деионизованная (очистительная система Millipore Milli-Q, сопротивление > 18 МОм × см). В качестве объекта исследования выбрана древесина березы белой (*Betula alba*), из которой были приготовлены опилки.

Механическая активация опилок и исследование образцов. Березовые опилки измельчили с использованием вихревой мельницы «ВМЭ-350» (Россия). Мощность вихревой мельницы 9 кВт; частота вращения ротора – 9 000 об./мин; диаметр разгоняющей материал вращающейся крыльчатки 0,27 м; скорость соударения материала с ударной поверхностью 140÷170 м/с; объём помольной камеры составляет около 0,005 м³; расход воздуха через мельницу 650 м³/ч.

Определение средней длины частиц проводили методом оптической микроскопии с использованием оптического микроскопа «Zeiss-Axiostar Plus» (максимальное увеличение ×100) с цифровым фотоаппаратом Canon с матрицей 8 Мп. Обработку результатов микроскопии проводили в программе ImageJ.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (вертикальный гониометр $\theta/2\theta$ – геометрии) фирмы Bruker (Германия) с линейным полупроводниковым энегродисперсионным детектором Lynx – Eye с никелевым фильтром на медном излучении. Исследование проводили при средней длине волны $\text{CuK}\alpha = 0,154$ нм. Ток рентгеновской трубки 40 мА, напряжение 40 В (мощность 1,6 кВт). Съемка в режиме фокусировки по методу Брэгга–Брентано. Диапазон съемки 4–40° по 2θ , шаг 0,1°, время накопления в точке от 3,5 до 7 с. Расчет индекса кристалличности (ИК) проводили путём разложения рентгенограммы на отдельные пики в программе OriginPro 8.6 как отношение суммы площадей пиков кристаллической целлюлозы к суммарной площади всех пиков

$$\text{ИК} = (I - I_a)/I,$$

где I – интегральная интенсивность рассеяния кристаллической и аморфной фазами; I_a – интенсивность рассеяния аморфной фазой.

Таким образом, ИК определялся как отношение суммы площадей полос с индексами 101, 10-1, 021, 002, 040, соответствующих положениям 2θ :

15,2; 16,8; 20,6; 22,7; 34,1 (выбраны в рамках структуры моноклинной целлюлозы типа I β) после вычитания площади широкой полосы аморфной целлюлозы при $\sim 21,5^\circ$, к общей площади дифрактограммы в области углов от 10 до 40° по 2θ после вычитания линии фона [11].

Выделение экстрактивных веществ (обессмоливание опилок) (20 г) проводили в аппарате Сокслета парами диэтилового эфира в течение 240 мин. Диметилвый эфир после проведения процесса отгоняли на ротормном испарителе Laborota 4000 (Heidolph, Германия), количество экстрактивных веществ определяли гравиметрически.

Выделение и исследование лигнина. В автоклав высокого давления Neuro 100 (Amar equipments, Индия) общим объемом 450 мл загружали 10 г сухих обессмоленных опилок и 100 мл водно-этанольной смеси ($\text{EtOH} / \text{H}_2\text{O} = 60/40$ об. %). Реактор трижды продували аргоном ($P_{\text{Ar}} = 1$ МПа при комнатной температуре), нагревали до $160\text{--}200^\circ\text{C}$. Реакцию проводили в течение $50\text{--}180$ мин при интенсивном перемешивании $1\,000$ об./мин. После реакции твердый осадок целлюлозы отделяли, используя бумажный фильтр «белая лента», промывая водно-этанольной смесью до обесцвечивания промывных вод. Далее фильтрат охлаждали до температуры $5\text{--}8^\circ\text{C}$, смешивали с водным раствором HCl ($\text{pH } 1.5$, $5\text{--}8^\circ\text{C}$), оставляли в холодильнике при температуре 13°C на 16 ч. Осажденный лигнин отделяли центрифугированием при $4\,500$ об./мин в течение 10 мин. Сушили в муфельной печи при температуре 50°C до постоянного веса.

Содержание лигнина в составе холлоцеллюлозы определяли сернокислотным методом после гидролиза полисахаридов 72%-ной серной кислотой.

Спектры FTIR получены на спектрофотометре FTIR Shimadzu IRAffinity-1 (Shimadzu, Япония). Регистрацию проводили в области $400\text{--}450\text{ см}^{-1}$ (разрешение 4 см^{-1} , число сканов 25). Образцы для ИК-спектроскопических исследований готовили в виде таблеток с KBr в мольном соотношении $1:150$.

Определение содержаний сахаров проводили с применением метода ВЭЖХ на хроматографе «Милюхром-А-02», оснащенном хроматографической колонкой размером 2×75 мм, заполненной обращеннофазовым сорбентом «Нуклеосил 5-С18». В качестве элюентов использовали растворы воды и ацетонитрила с $0,1\%$ -ной трифторуксусной кислотой. Гидролизаты предварительно подвергались дериватизации 2,4-динитрофенил-гидразином (2,4-ДНФГ) при температуре 65°C в течение $1,5$ ч [12].

Результаты и их обсуждение

Лигноцеллюлозное сырье является комплексом природных полимеров аморфной (лигнин, гемицеллюлозы) и аморфно-кристаллической (целлюлоза) структуры, прочно связанных между собой и поэтому весьма инертных для любых химических способов переработки. Следовательно, для эффективного превращения такого сырья необходима его предварительная активация. Одним из перспективных методов активации является механи-

ческая активация [13]. В данной работе для активации биомассы березы нами был выбран метод механической активации на мельнице вихревого типа, поскольку результаты, полученные нами ранее, показали эффективность этого метода в измельчении и аморфизации целлюлозы и древесины при низких энергетических затратах по сравнению с активацией в планетарной мельнице [14]. Время активации варьировалось от 1 до 3 мин (рис. 1).

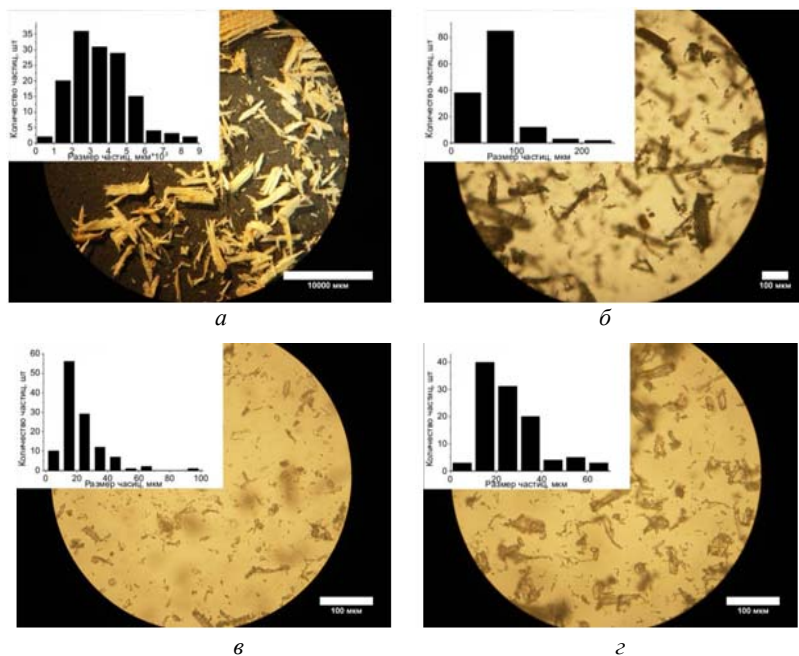


Рис. 1. Микрофотографии образцов лигноцеллюлозной биомассы и гистограммы распределения частиц по размерам: *а* – древесина березы без обработки (масштаб 10 000 мкм); *б* – образцы после активации в течение 1 мин (масштаб 100 мкм); *в* – образцы после активации в течение 2 мин (масштаб 100 мкм); *г* – образцы после активации в течение 3 мин (масштаб 100 мкм).

По оси абсцисс – размер частиц, мкм; по оси ординат – количество частиц, шт.

Средний размер частиц полученных образцов, определенный по микрофотографиям, и индексы кристалличности, рассчитанные из данных рентгенофазового анализа, представлены в табл. 1. Анализ полученных результатов позволил заключить, что оптимальное время измельчения составляет 2 мин (соответствует 600 прохождениям), при таком времени средний размер частиц древесины снизился от $3\,700 \pm 1\,600$ до 22 ± 13 мкм. Увеличение времени измельчения до 3 мин не приводит к значительному изменению среднего размера частиц (21 ± 13 мкм). Индекс кристалличности образцов, измельченных 2 и 3 мин, снизился с 74 до 56% для исходных опилок, что свидетельствует об эффективной активации образца. Все последующие работы производили с образцом, полученным при активации в течение 2 мин.

Т а б л и ц а 1

Характеристики образцов после проведения механической активации

№	Метод активации образца	Время активации, мин	Температура образца во время активации, °С	Средняя длина частиц, мкм	Индекс кристалличности, %	Затраченная энергия, кДж/кг
1	Без обработки (исходная биомасса)	0	–	$3\,700 \pm 1\,600$	74	–
2	Мельница ВМЭ-350	1 (~200 проходов)	~70	70 ± 34	61	1 080
3	Мельница ВМЭ-350	2 (~400 проходов)	~70	22 ± 13	56	2 160
4	Мельница ВМЭ-350	3 (~600 проходов)	~70	21 ± 13	56	3 240

Содержание экстрактивных веществ, определенное методом экстракции диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета с последующим упариванием экстракта, составило 1,5 мас. % от общей массы древесины березы. Гидролиз древесины березы и анализ полученных гидролизатов на сахара методом ВЭЖХ позволил определить, что основными компонентами гемицеллюлоз являются ксилоза, галактоза и манноза. Наибольший вклад вносит ксилоза, что хорошо согласуется с литературными данными о преимущественном содержании ксилана в древесине березы [15]. Суммарное содержание гемицеллюлоз в исследуемых образцах древесины березы составило 26,8 мас. %. Содержание лигнина, определенное сернокислотным методом, составило 27,4 мас. %. Из полученных результатов по содержаниям гемицеллюлоз, лигнина и экстрактивных веществ было определено содержание целлюлозы в древесине березы, составившее 44,3 мас. %. Полученное значение хорошо согласуется с результатами анализа растворов на содержание глюкозы после глубокого гидролиза древесины серной кислотой.

Литература, посвященная применению метода органосольVENTной варки для различных образцов растительной биомассы, свидетельствует о том, что наиболее эффективное выделение лигнина достигается при использовании водно-этанольной смеси в соотношении вода:этанол, равном 40:60 [6, 16]. Однако оптимальная температура варки варьируется в интервале 170–200°С в зависимости от используемого лигноцеллюлозного сырья. Поэтому первым параметром, влияние которого нами было изучено, стала температура. Результаты изучения процесса органосольVENTной варки древесины березы при температурах от 160 до 200°С представлены в табл. 2.

С увеличением температуры варки увеличивается количество лигнина, перешедшего в раствор, от 6,5 мас. % при 160°С до 14,9 и 18,4 мас. % при 190 и 200°С соответственно. Одновременно растет и количество гемицел-

люлоз, перешедших в раствор, о чем свидетельствует увеличение содержания сахаров в жидкой фазе, от 3,9 до 23,5 мас. % при 160 и 200°C соответственно. Увеличение количества гемицеллюлоз в растворе может приводить к загрязнению осаждаемого лигнина, что затрудняет его дальнейшую переработку в ценные продукты.

Таким образом, увеличение температуры варки приводит к уменьшению количества получаемой холоцеллюлозы при одновременном увеличении количества органического вещества, перешедшего в раствор. Однако полного разделения компонентов не происходит, так как часть лигнина остается в осадке вместе с холоцеллюлозой, а часть гемицеллюлоз гидролизуются и переходят в раствор в виде сахаров. С увеличением температуры реакции увеличиваются степень делигнификации холоцеллюлозы и содержание сахаридов, перешедших в раствор в результате гидролиза гемицеллюлоз. При температуре 190°C количество остаточного лигнина в составе холоцеллюлозы незначительно (менее 10 мас. %) при высоком выходе органосольвентного лигнина (около 18 мас. %). Несмотря на то что проведение процесса при 200°C позволяет получать максимальный выход лигнина (20 мас. %), при этой температуре начинается образование продуктов коксования из холоцеллюлозы. Следовательно, для дальнейшего исследования была выбрана температура органосольвентной варки – 190°C.

Т а б л и ц а 2

**Влияние температуры на разделение компонентов растительной биомассы
в ходе процесса органосольвентной варки древесины березы
в водно-этанольной смеси 60:40**

№	T, °C	P_{Ar} , МПа ($T_{комн}$)	P_{Ar} , МПа ($T_{реакции}$)	Выход продукта, %				
				Твердый осадок (холоцеллюлоза)		Компоненты в растворе (лигнин)		
				Общее количе- ство	Остаточ- ный лиг- нин	Общее коли- чество	Лигнин	Сахара
1	160	1	2,1	90	21	10	6	4
2	170	1	2,3	82	18	18	10	8
3	180	1	2,7	74	13	26	15	11
4	190	1	2,9	58	9	42	18	23
5	200	1	3,1	60*	5	40	20	16

* Значение получено из материального баланса, исходя из анализа жидкой фазы, поскольку значительная часть твердого вещества пригорела к стенкам реактора.

На следующем этапе было проведено исследование влияния количества загружаемых опилок на выходы продуктов органосольвентной варки биомассы березы (рис. 2).

Увеличение количества загружаемых опилок от 10 до 25 г при постоянном гидромодуле, равном 10, привело к снижению эффективности экстракции лигнина в раствор с 18,4 до 11,4 мас. %. Кроме того, в твердом остатке холоцеллюлозы было обнаружено большое количество лигнина,

что снижает ценность продукта. Таким образом, показано, что при загрузке 10 г достигается максимальная эффективность разделения биомассы на компоненты. Обнаруженное влияние загрузки на эффективность разделения может быть вызвано изменением эффективности перемешивания реакционной смеси.

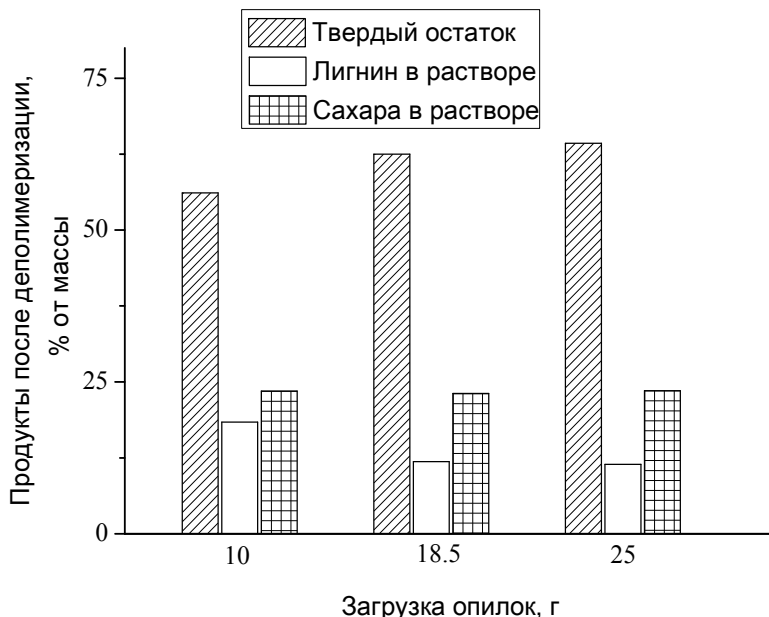


Рис. 2. Влияние количества загружаемых опилок на выход продуктов органосольвентной делигнификации биомассы. Растворитель – смесь воды и этанола в соотношении 40:60 об. %, время реакции 90 мин, $P^0_{\text{Аг}}$ 1 МПа, 180°C

Результаты экспериментов, в которых в реакционный раствор добавлялся щелочной катализатор NaOH, представлены на рис. 3, 4. При введении щелочи в количестве 0,1 моль/л наблюдалось резкое снижение количества экстрагируемых гемицеллюлоз. Так, количество сахаров в растворе уменьшилось с 11,4 до 2 мас. %. Дальнейшее увеличение количества щелочи привело к росту выходов экстрагируемого лигнина при значительном увеличении содержания сахаров в растворе. Таким образом, при использовании минимальной добавки щелочи ($[\text{NaOH}] = 0,1$ моль/л) достигается наилучший результат.

Последний варьруемый параметр – время проведения реакции (рис. 5). Увеличение продолжительности реакции с 50 до 90 мин привело к увеличению количества продуктов в жидкой фазе с 11 до 18 мас. %. Дальнейшее увеличение времени реакции незначительно увеличило выход продуктов в раствор до 19 мас. %, вместе с тем увеличиваются потери твердой фазы. Следовательно, выбрано время реакции – 90 мин.

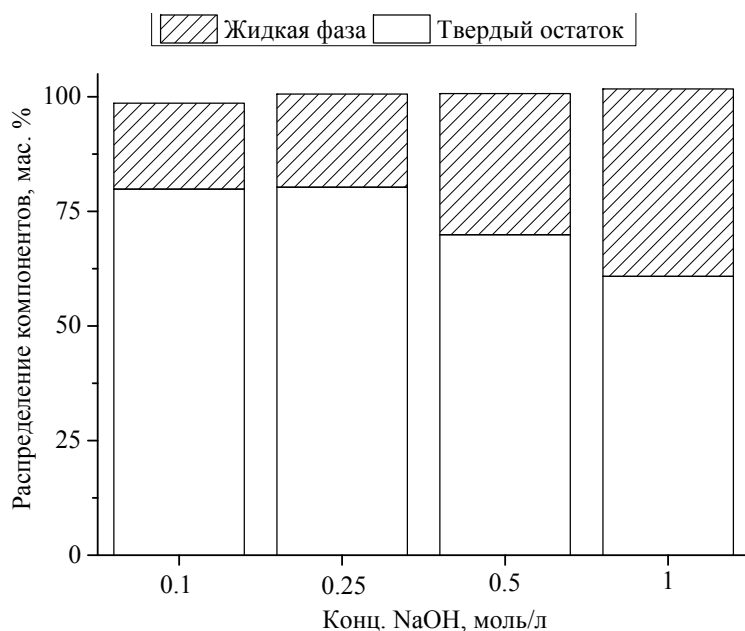


Рис. 3. Влияние добавок щелочи на выход продуктов органосольVENTной делигнификации биомассы. Загрузка опилок березы 10 г, растворитель – смесь воды и этанола 40:60 об. %, время реакции 90 мин, $P_{\text{Аг}}^0$ 1 МПа, 180°C

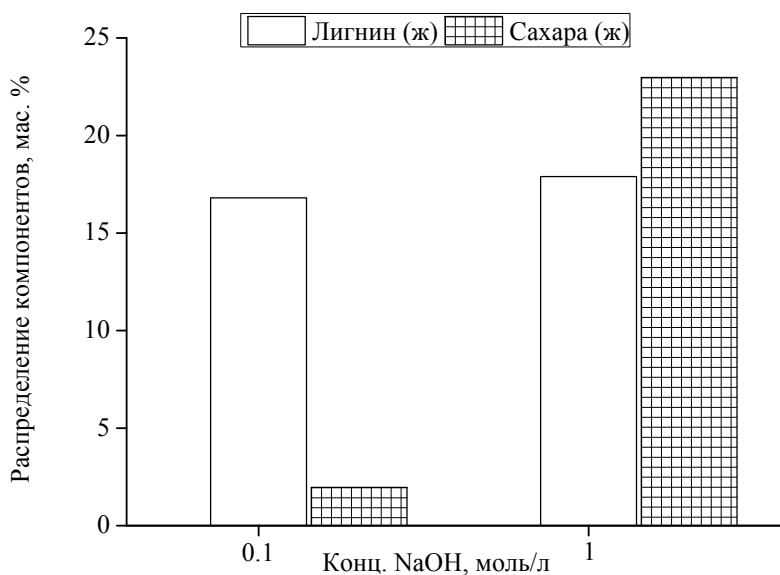


Рис. 4. Содержание в жидкой фазе лигнина и гемицеллюлозы соответственно. Загрузка опилок березы 10 г, растворитель – смесь воды и этанола 40:60 об. %, время реакции 90 мин, $P_{\text{Аг}}^0$ 1 МПа, 180°C

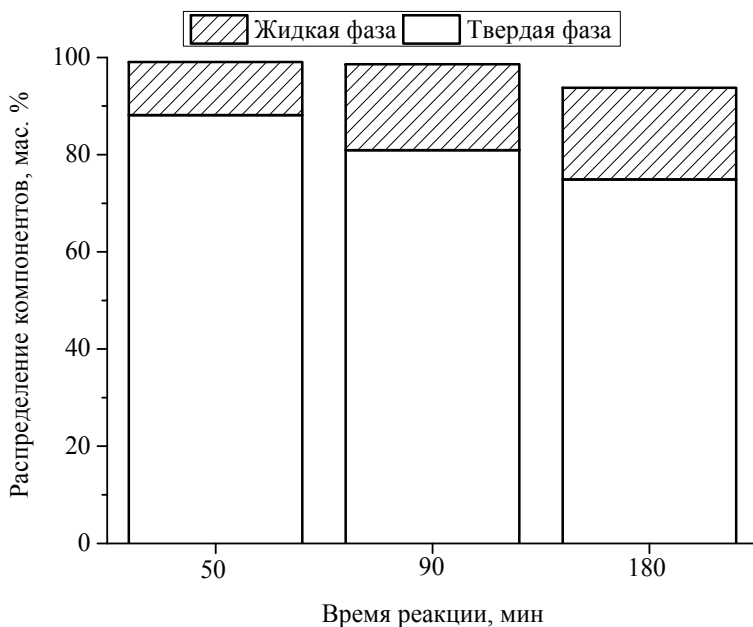


Рис. 5. Влияние времени реакции на распределение продуктов органосольвентной делигнификации биомассы в жидкой и твердой фазах. Загрузка опилок березы 10 г, растворитель – смесь воды и этанола 40:60 об. %, $[\text{NaOH}] = 0,1$ моль/л, $P_{\text{Аг}}^0$ 1 МПа, 170°C

Лигнин, выделенный из 10 г опилок березы при 190°C, в отсутствие катализатора (время реакции 90 мин), был исследован методом ИК Фурье спектроскопии (рис. 6).

Спектры были интерпретированы в соответствии с литературными данными [16]. Полосы поглощения при длинах волн 1 738–1 707 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в неконъюгированных кетонах, карбонилах и сложноэфирных группах (часто углеводных остатков); конъюгированные альдегиды и карбоновые кислоты; поглощение при 1 605–1 593 см^{-1} соответствует $\text{C}-\text{C}$ валентным колебаниям ароматического кольца и $\text{C}=\text{O}$ валентным колебаниям; поглощение при 1 515–1 505 см^{-1} – $\text{C}-\text{C}$ валентные ароматические скелетные колебания ($G>S$); при 1 470–1 460 см^{-1} – $\text{C}-\text{H}$ асимметричные деформационные колебания в метильных и метиленовых группах; при 1 430–1 422 см^{-1} – $\text{C}-\text{C}$ валентные ароматические скелетные колебания, комбинированные с $\text{C}-\text{H}$ асимметричными плоскостными деформационными колебаниями в метоксильных группах; при 1 325–1 330 см^{-1} – скелетные колебания сиригильного кольца и колебания конденсированного гваяцильного кольца (т.е. гваяцильное кольцо, замещенное в положении 5); при 1 230–1 221 см^{-1} – скелетные колебания сиригильного кольца и $\text{C}-\text{O}$ валентные колебания в фенолах; при 1 128–1 124 см^{-1} – ароматические $\text{C}-\text{H}$ плоскостные деформационные колебания

(типичны для сирингильных звеньев) и C–O валентные колебания во вторичных спиртах + C–O–C асимметричные валентные колебания; при $1\,035\text{--}1\,030\text{ см}^{-1}$ – ароматические C–H плоскостные деформационные колебания ($G > S$) и C–O валентные колебания в первичных спиртах + C–O–C симметричные валентные колебания (неконъюгированные); при $925\text{--}915\text{ см}^{-1}$ – C–H внеплоскостные деформационные колебания в ароматическом кольце; при $835\text{--}833\text{ см}^{-1}$ – C–H внеплоскостные деформационные колебания в положениях 2 и 6 сирингильного кольца и во всех положениях гидроксиароматических звеньев.

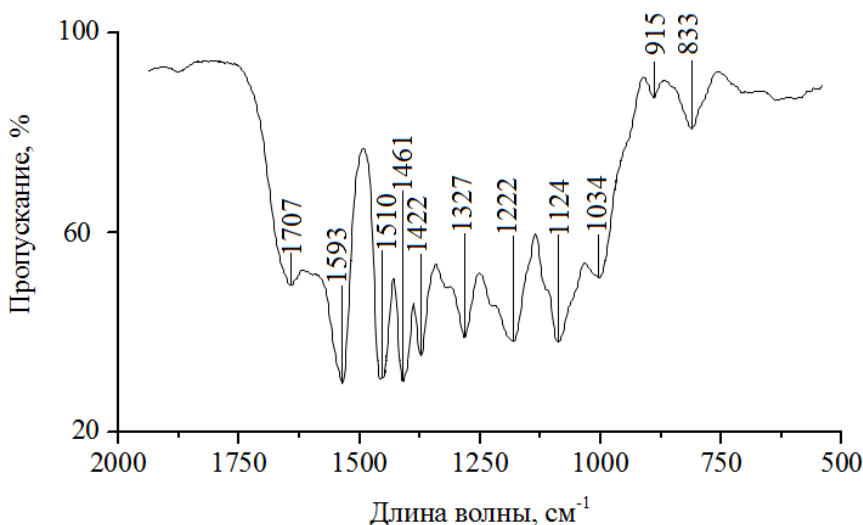


Рис. 6. ИК Фурье спектр образца лигнина, полученного из опилок березы. Загрузка опилок березы 10 г, растворитель – смесь воды и этанола 40:60 об. %, 90 мин, P_{Ag}^0 1 МПа, 190°C

Таким образом, спектры свидетельствуют о достаточно высокой степени чистоты полученного лигнина, так как все указанные полосы соответствуют компонентам лигнина, а не гемицеллюлоз.

Заключение

Проведенные исследования показали, что максимальная эффективность делигнификации биомассы древесины березы методом органосольвентной варки в водно-этанольном растворителе (отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 40/60$) достигается при следующих параметрах: загрузка опилок биомассы березы 10 г, температура 190°C , продолжительность процесса 90 мин, содержание NaOH 0,1 моль/л. Получаемый лигнин обладает достаточно высокой степенью чистоты и может быть использован для дальнейшей переработки в ценные химические соединения каталитическими методами. Получаемая

твердая холоцеллюлоза содержит низкое количество остаточного лигнина и также обладает высокой ценностью.

Исследование выполнено в рамках Комплексной программы фундаментальных научных исследований Сибирского отделения РАН № II.2 (проект № 0303-2015-0003).

Литература

1. Барышников В.И., Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г. и др. Термическое растворение механоактивированной древесины осины в среде до и сверхкритического этанола // Журнал Сибирского Федерального университета. 2014. Т. 7, № 3. С. 455–463.
2. Lennartsson P.R., Niklasson C., Taherzadeh M.J. A pilot study on lignocelluloses to ethanol and fish feed using NMMO pretreatment and cultivation with zygomycetes in an air-lift reactor // Bioresource Technology. 2011. V. 102, № 6. P. 4425–4432.
3. Armstrong Z., Mewis K., Strachan C. Biocatalysts for biomass deconstruction from environmental genomics // Current Opinion in Chemical Biology. 2015. V. 29. P. 18–25.
4. Battista F., Mancini G., Ruggeri B. et al. Selection of the best pretreatment for hydrogen and bioethanol production from olive oil waste products // Renewable Energy. 2016. V. 88. P. 401–407.
5. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н. и др. Пути полной и экологически чистой переработки возобновляемого растительного сырья // Ползуновский вестник. 2010. Т. 4, № 1. С. 158–167.
6. Galkin M.V., Samec J.S.M. et al. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery // ChemSusChem. 2016. Is. 9. P. 3280–3287.
7. Muurinen E. Organosolv pulping. A Review and Distillation Study related to Peroxyacid Pulping. Oulu, Finland : University of Oulu, 2000. P. 13–75.
8. Aziz S., Goyal G.C. Kinetics of delignification from mechanistic and processcontrolpoint of view in solvent pulping processes in Proceedings of the TAPPI Pulping Conference. TAPPI, Atlanta, Georgia, 1993. P. 917–920.
9. Thakur V.K., Thakur M.K. Recent advances in green hydrogels from lignin: A review // International Journal of Biological Macromolecules. 2015. V. 72. P. 834–847.
10. Bauer S., Sorek H., Mitchell V.D., Lbanez A.B., Wemmer D.E. Characterization of Miscanthus giganteus lignin isolated by ethanol organosolv process under reflux condition // J. Agric. Food. Chem. 2012. Is. 60. P. 8203–8212.
11. Park S., Baker J.O., Himmel M.E. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // Biotechnology for fuels. 2010. V. 3. P. 10.
12. Cherstiouk O.V., Savinova E.R., Kozhanova L.A., Parmon V.N. Electrocatalytic Oxidation of Ethylene Glycol on Dispersed Pt: Determination of the Reaction Products // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. V. 69. P. 331–338.
13. Громов Н.В., Таран О.П., Сорокина К.Н., Мищенко Т.И., Шивакумар У., Пармон В.Н. Новые методы одностадийной переработки полисахаридных компонентов лигноцеллюлозной биомассы (целлюлозы и гемицеллюлоз) в ценные продукты. Часть 1. Методы активации биомассы // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16, № 1. С. 74–83.
14. Пестунов А.В., Кузьмин А.О., Яценко Д.А. и др. Механическая активация чистой и содержащейся в древесных опилках целлюлозы в мельницах различного типа // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 8, № 3. С. 386–400.

15. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М. : Экология, 1991. С. 366.
16. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В. и др. Методы исследования древесины и ее производных. Барнаул : Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. С. 160.

Информация об авторах:

Чикунوف Андрей Сергеевич, аспирант Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия), младший научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: chikunov@catalysis.ru

Афиногенова Ирина Игоревна, магистрант кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета, лаборант лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: Afn.Irene@gmail.com

Аюшеев Артемий Буладович, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: aysheev@catalysis.ru

Таран Оксана Павловна, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия), профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: ohanap@catalysis.ru

Есипчук Михаил Алексеевич, мл. науч. сотр. Лаборатории лесо- и нефтехимических продуктов Института химии новых материалов НАН Беларуси (Минск, Беларусь). E-mail: Ichnm@ichnm.basnet.by

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 9, 35-49. DOI: 10.17223/24135542/9/4

A.S. Chikunov¹, I.I. Afinogenova^{1,2}, A.B. Ausheev¹, M.A. Yesipchuk³, O.P. Taran^{1,2}

¹ *Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS (Novosibirsk, Russian Federation)*

² *Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russian Federation)*

³ *Institute of Chemistry of New Materials, NAS of Belarus (Minsk, Belarus)*

Influence of conditions of organosolvent cooking of birch biomass on yields and properties of ethanol-lignin

The process of organosolv delignification of birch wood (Betula alba) biomass in water-ethanol solution (water/ethanol = 40/60) was studied with a variation of the main process parameters such as temperature, sample loading, reaction time, presence and amount of the alkali (NaOH) catalyst. Sample of lignocellulosic biomass was mechanically activated in the vortex type mill. Under the optimal conditions (activation during 2 minutes) the average size of biomass particles decreases from $3\,700 \pm 1\,600\ \mu\text{m}$ to $22 \pm 13\ \mu\text{m}$ (according to optical microscopy data), the crystallinity index also was decreased from 74 to 56 % (according to XRD data). The composition of the obtained sample of mechanically activated biomass was following: 44.3 % wt. of cellulose, 27.4 % wt. of lignin, 26.8 % wt. of hemicelluloses and 1.5 % wt. of extractives (sugars were measured by HPLC with derivatization by dinitrophenyl hydrazine, lignin amount was obtained by the sulfuric acidic method, the extractives were determined by extraction by dimethyl ether).

It was found that increasing of temperature from 160 to 200°C resulted in the increase of ethanol-lignin yields and the decrease of the amount of residual lignin in holocellulose. The amount of residual lignin obtained at 190°C in composition of holocellulose was lowest (less than 10 % wt.) and the yield of organosolv lignin was high (about 18 % wt.). The maximal yield of lignin (20 % wt.) was obtained at 200°C but at this temperature the formation of char was observed. The increasing of the biomass loading from 10 to 25 g (with constant hydromodule) led to decrease of efficiency of lignin extraction to the solution from 18.4 to 11.4 % wt. At the same time obtained solid residue of holocellulose contained high amount of lignin that diminishes the value of the product. The catalytic effect of the alkali solution (NaOH) on the delignification process was studied. The addition of 0.1 mol/L of alkali resulted in sharp declining of hemicelluloses content in liquid phase from 11.4 to 2 % wt. The following elevation of NaOH concentration led to increase of the yields of lignin with simultaneous increasing of sugars content in solution. The increase of the reaction time from 50 to 90 min led to insignificant rise of lignin yields in liquid phase from 11 to 18 % wt. Further increase of the reaction time did not showed a significant effect on the yield of the lignin (only 19 wt. %), at the simultaneous sharp decrease of the yield of the solid product. The optimal conditions for the process were found: loading of lignocellulosic biomass 10 g, temperature 190°C, reaction time 90 min, NaOH content 0.1 mol/L. The lignin obtained under these conditions is a highly pure and contains low amount of hemicelluloses (according FTIR data). The solid residue of cellulose is valuable product due to low content of lignin.

Keywords: lignocellulose biomass, birch wood, organosolvent lignin, catalysis.

References

1. Baryshnikov V.I., Sharipov V.I., Beregovtsova N.G. et al. Thermal dissolution of mechanoactivated aspen wood in before and supercritical ethanol medium. *Journal of the Siberian Federal University*. 2014;7(3):455–463.
2. Lennartsson P.R., Niklasson C., Taherzadeh M.J. A pilot study on lignocelluloses to ethanol and fish feed using NMMO pretreatment and cultivation with zygomycetes in an air-lift reactor. *Bioresource Technology*. 2011;102(6):4425–4432.
3. Armstrong Z., Mewis K.C., Strachan C. Biocatalysts for biomass deconstruction from environmental genomics. *Current Opinion in Chemical Biology*. 2015;29:18–25.
4. Battista F., Mancini G., Ruggeri B. et al. Selection of the best pretreatment for hydrogen and bioethanol production from olive oil waste products. *Renewable Energy*. 2016;88:401–407.
5. Budaeva V.V., Mitrofanov R.Yu., Zolotukhin V.N. et al. The ways of complete and environmentally friendly processing of renewable plant raw materials. *Polzunovsky Vestnik*. 2010;4(1):158–167.
6. Galkin M.V., Samec J.S.M. et al. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery. *ChemSusChem*, 2016;9:3280–3287.
7. Muurinen E., Organosolv pulping, A Review and Distillation Study related to Peroxyacid Pulping, University of Oulu, Oulu, Finland. 2000; pp.13-75.
8. Aziz S., Goyal G. C., Kinetics of delignification from mechanistic and process control point of view in solvent pulping processes in Proceedings of the TAPPI Pulping Conference, TAPPI, Atlanta, Georgia, 1993; p.917–920.
9. Thakur V.K., Thakur M.K. Recent advances in green hydrogels from lignin: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015;72:834–847.

10. Bauer S., Sorek H., Mitchell V.D., Lbanez A.B., Wemmer D.E. Characterization of Miscanthus giganteus lignin isolated by ethanol organosolv process under reflux condition. *J. Agric. Food. Chem.* 2012;60:8203–8212.
11. Park S., Baker J. O., Himmel M. E. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for fuels.* 2010;3:10.
12. Cherstiouk O.V., Savinova E.R., Kozhanova L.A., Parmon V.N. Electrocatalytic Oxidation of Ethylene Glycol on Dispersed Pt: Determination of the Reaction Products. *React.Kinet.Catal.Lett.* 2000;69:331–338
13. Gromov N.V., Taran O.P., Sorokina K. N., Mishenko T.I., Sivakumar U., Parmon V.N. New aproches of one step refinery of polysaccharide components of lignocellulosic biomass (cellulose and hemicellulose) into valuable products. Chapter 1. Methods of biomass activation. *Catalysis in industry.* 2016;16(1):74–83.
14. Pestunov A.V., Kuzmin A.O., Yatsenko D.A. et al. Mechanical activation of pure and cellulose contained in pulp by mills of various types. *Journal of the Siberian Federal University. Chemistry.* 2015;8(3):386–400.
15. Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. Moscow: Ecology, 1991; P.320.
16. Bazarnova N.G., Karpova E.V. Methods of Investigating Wood and its Derivatives. Barnaul: Publishing house Alt. state. University, 2002; P.160.

Information about the authors:

Chikunov Andrei S., PhD-student of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation), junior researcher of laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: chikunov@catalysis.ru

Afinogenova Irina I., master student of Department Engineering Issues of Ecology of Novosibirsk State Technical University, laboratory assistant of laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: Afn.Irene@gmail.com

Ausheev Artemiy B., PhD, researcher of laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: aysheev@catalysis.ru

Taran Oxana P., leader scientist in laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation), professor of Department of Engineering Issues of Ecology of Novosibirsk State Technical University Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: oxanap@catalysis.ru

Yesipchuk Mikhail A., Junior researcher of Laboratory of wood and petrol products of Institute of Chemistry of New Materials, NAS of Belarus (Belarus, Minsk).E-mail: Ichnm@ichnm.basnet.by

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

УДК 543.423.1

DOI 10.17223/24135542/9/5

В.И. Отмахов, А.В. Обухова, С.А. Ондар, Е.В. Петрова

*Национальный исследовательский
Томский государственный университет (г. Томск, Россия)*

Определение элементного статуса человека с целью оценки экологической безопасности регионов

Рассмотрено влияние антропогенных факторов на здоровье и элементный статус человека. Проведены исследования элементного статуса населения г. Томска и Усть-Каменогорска для выявления специфически гипо- и гиперэлементозов техногенной природы. С помощью элементного анализа волос установлены гигиенические показатели, отражающие экологические и климатогеографические факторы. Выявлены и обоснованы индивидуальные особенности дисбаланса некоторых элементов в Усть-Каменогорске и Томске.

Ключевые слова: токсичные элементы; волосы; экология; элементный статус; Томск; Усть-Каменогорск.

При увеличении антропогенных факторов техногенный поток загрязняющих веществ и их воздействие на компоненты биосферы усиливаются. Распределение химического состава в биосфере имеет гетерогенный характер. Это связано с неодинаковым уровнем выбросов предприятий в разных регионах. Поступление тяжелых металлов в окружающую среду городов существенно ухудшает экологическое состояние территории и оказывает отрицательное влияние на здоровье человека. Организм человека на протяжении всей жизни постоянно подвергается воздействию окружающей среды, что обусловлено факторами не только природно-географическими, но и связанными с загрязнением среды.

Город Усть-Каменогорск является административным центром Восточно-Казахстанской области. Он известен как крупный промышленный центр и занесен в Книгу рекордов Гиннеса как населенный пункт с самым большим токсичным облаком в мире. Усть-Каменогорск характеризуется неблагоприятными условиями среды обитания, что вызвано как интенсивным процессом урбанизации, так и наличием промышленных предприятий. По городу насчитывается около 170 наименований загрязняющих веществ, из них 22% относится к I классу опасности [1. С. 121]. На данной территории размещены объекты цветной металлургии (ОАО «Казцинк»,

ОАО «Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат», ОАО «Ульбинский металлургический завод»), теплоэнергетики (ТОО «AES Усть-Каменогорская ТЭЦ»), пищевой и перерабатывающей промышленности.

Промышленный профиль Томской области определяют нефтегазохимический, лесозаготовительный и агропромышленный комплексы. Река Томь, на берегу которой расположены населенные пункты, достаточно сильно загрязнена в результате сбросов сточных вод. Отсюда следует достаточно высокая степень загрязнения поверхностных вод с превышением предельно-допустимой концентрации (ПДК) ряда тяжелых металлов (более подробно информация представлена в Государственном докладе [2. С. 20]), поэтому источником водоснабжения города являются подземные воды. Главные экологические проблемы сосредоточены в Томске. Здесь находится основная доля промышленных предприятий, которые входят в так называемый Северный промышленный узел. К ним можно отнести нефтеперерабатывающие (Томский нефтехимический комбинат), ядерно-топливные (Сибирский химический комбинат), энергетические (ГРЭС, ТЭЦ), агропромышленные и другие предприятия.

Целью данной статьи является исследование особенностей элементного статуса населения, проживающего в Усть-Каменогорске и Томске.

Экспериментальная часть

Исследование проводили на реальных образцах, предоставленных женщинами и мужчинами в возрасте от 18 до 70 лет. В соответствии с правилами пробоотбора [3. С. 12], волосы длиной 3–4 см от корня срезали на затылке, в области шеи или на других частях головы. Именно в этой длине содержится самая важная информация о состоянии организма за последние несколько месяцев. Срезанные волосы помещали в специальные пакеты с идентификационными записями. Химический состав волос на содержание 23 элементов определяли методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС) с использованием спектрального комплекса «Гранд», включающего генератор «Везувий-3», полихроматор «Роуланд» (НПО «Оптоэлектроника», Россия).

Взвешенные порции сухих волос (1,0000–5,0000 г) подвергали обжигу в муфельной печи при температуре 500°C в течение 2–3 ч до постоянной массы. После взвешивания зольные остатки гомогенизировали в агатовой ступке, а затем разбавляли графитовым порошком высокой чистоты в 20 и 200 раз. Сухая минерализация позволяет удалить органическую основу образцов без дополнительного использования реактивов и получить концентрат. Навеску 0,015 г разбавленной пробы помещали в кратер анодного угольного электрода (глубина кратера 4 мм, диаметр 3 мм, толщина стенок 1 мм). Противоелектродом служил угольный электрод, заточенный на конус. В качестве стабилизирующей добавки использовали 5%-ный спиртовой раствор NaCl, который добавлялся к пробе с помощью дозатора в объ-

еме 40–50 мкл. Условия регистрации спектров: постоянный ток 13А; расстояние между электродами 0,003 м; время экспозиции 20 с. Для того чтобы достоверно провести спектральный анализ зольного остатка волос на содержание примесей, необходимо было сначала определить в них содержание основных компонентов. Скрининг на содержание преобладающих элементов в зольном остатке волос в смеси с графитовым порошком (1:200) определялся методом ДАЭС с МАЭС. В результате проведенных исследований установлено, что зольный остаток волос преимущественно состоит из следующих элементов (в порядке убывания): $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{K} > \text{Na} > \text{P}$. Причем содержание кальция превосходит содержание других элементов на порядок и более. Рентгенофазовый анализ (рис. 1) показал, что зольный остаток волос представлен преимущественно двумя кристаллическими фазами: CaSO_4 (75%) и CaCO_3 (25%).

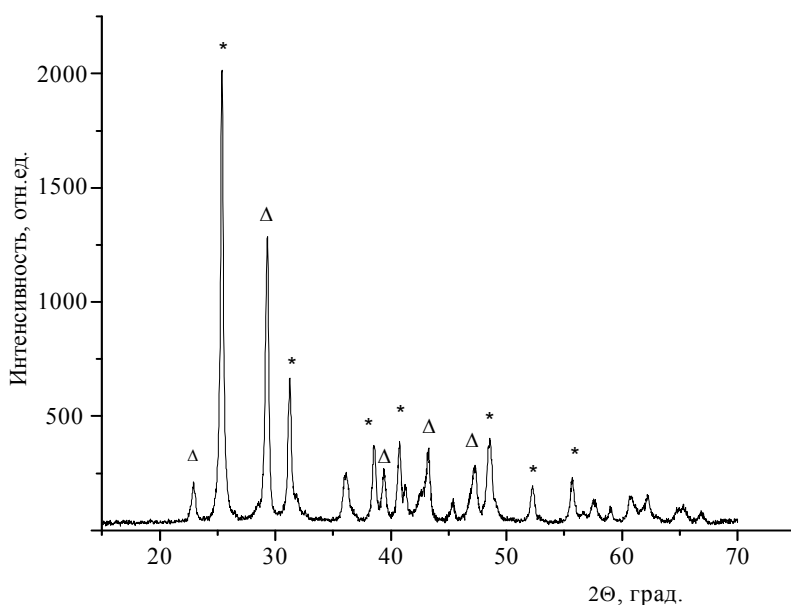


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ зольного остатка волос:
* – сульфат кальция (CaSO_4); Δ – карбонат кальция (CaCO_3)

Основные компоненты зольного остатка волос (CaCO_3 : $\text{CaSO}_4 = 1$:3) могут влиять на процессы испарения и возбуждения микроэлементов в дуговом разряде, искажая результаты их количественного определения методом ДАЭС с МАЭС (матричный эффект). Указанный эффект можно существенно уменьшить разбавлением зольного остатка волос графитовым порошком. Но более чем 10-кратное разбавление нецелесообразно, поскольку содержание ряда микроэлементов оказывается ниже пределов их обнаружения указанным методом. Однако при таком разбавлении не обеспечивается полное устранение влияния макрокомпонентов пробы.

Учет влияния солей кальция на результаты анализа элементов реализован с помощью поправочных коэффициентов, рассчитанных для каждого элемента, с учетом их возможных концентраций в золе волос. Поправочные коэффициенты k рассчитаны как отношение аттестованного содержания элемента к найденному. Коэффициенты корректируют аналитические сигналы. Данная корректировка выражается как в усилении ($k < 1$), так и в ослаблении ($k > 1$) аналитических сигналов примесей, что обусловлено индивидуальными свойствами элементов. Для получения достоверных результатов необходимо учитывать поправочный коэффициент k , используя для расчета формулу

$$c_x = \eta \frac{(c_{\text{изм}} - c_{\text{хол}})q}{Q} k,$$

где c_x – массовая доля определяемого элемента в анализируемой пробе, мкг/г; $c_{\text{изм}}$ – массовая доля определяемого элемента в концентрате анализируемой пробы, измеренная на приборе, мкг/г; $c_{\text{хол}}$ – массовая доля определяемого элемента в концентрате холостой пробы, измеренная на приборе, мкг/г; Q – масса исходной пробы волос, г; q – масса золы волос, г; η – степень разбавления золы волос графитовым порошком; k – поправочный коэффициент, учитывающий влияние основы.

С учетом предлагаемого способа пробоподготовки и учета матричных влияний на основе метрологических подходов [4. С. 16] создана методика количественного определения макро- и микроэлементов волос. Методика прошла метрологическую аттестацию (Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 08-47/380.01.00143-2013.2016 от 02.02.2016 г.) [5].

Результаты и их обсуждение

Результаты эксперимента представлены в табл. 1. В связи с тем что нормативные показатели содержания большинства химических элементов в волосах не установлены, в качестве ориентировочных значений использованы рекомендуемые в настоящее время референтные значения, предложенные А.В. Скальным [6. С. 79–208].

Результаты исследования показали, что содержание таких элементов, как K, Zn, Cr, Si, Sn, As, находятся в пределах допустимого уровня нормы в обоих городах. При сравнении химического состава образцов волос у жителей г. Усть-Каменогорска и Томска выявлены различия, которые представлены в табл. 2. В данной таблице приведены зависимости процента отклонения от референтного значения. Процент отклонения рассчитывался как отношение величины перекрывания к величине интерквартильного размаха.

Таблица 1

Содержание макро- и микроэлементов в волосах жителей
Усть-Каменогорска и Томска ($P = 0,95$, $n = 20$), мкг/г

Элемент	Референтные значения	Усть-Каменогорск		Томск	
		Интерквартильный размах	Медиана	Интерквартильный размах	Медиана
Ag	0,005–0,2	0,05–0,25	0,14	0,06–0,44	0,17
Al	1–40	82–459	249	17,5–64,7	41,95
As	0,005–1	0,06–0,25	0,1	0,0006–0,16	0,04
Ba	0,2–1	0,55–1,87	1,1	0,75–3,6	1,4
Ca	200–3000	1990–7941	3400	744–5421	2128
Cd	0,05–0,25	0,06–0,14	0,1	0,03–0,1	0,07
Co	0,01–0,5	0,018–0,08	0,04	0–0,04	0,007
Cr	0,1–4	0,102–0,521	0,23	0,09–0,25	0,15
Cu	7,5–20	3,33–4,71	3,8	2,7–9	4,3
Fe	10–50	21,6–51,4	23	2,8–24	9,6
K	25–660	22,5–731,3	290	55–608	188
Li	0,01–0,25	0,198–0,895	0,4	0,1–0,3	0,18
Mg	20–200	108,5–282,1	207	47–245,5	123
Mn	0,1–2	2,3–9,1	5,8	0,58–3,23	1,6
Ni	0,1–2	0,05–0,2	0,1	0,002–0,16	0,06
P	75–200	81–109	88,9	108–759,5	442,32
Pb	0,1–5	1,6–4,3	2,9	0,2–0,9	0,545
Si	10–2000	47–577	177,8	28–118	64,12
Sn	0,05–2,5	0,1–1,1	0,45	0,07–0,45	0,2
Ti	0,5–8	2,2–13	6,1	1,2–7,8	3
V	0,005–0,5	0,006–0,06	0,02	0–0,015	0,002
W	0,01–0,1	0,027–0,1	0,057	0,015–0,8	0,19
Zn	100–250	111,15–249,93	145,49	90–262,5	115

Таблица 2

Отклонения в содержании химических элементов от нормы в волосах жителей
Усть-Каменогорска и Томска, %

Элемент	Отклонение от референтных значений, %		Элемент	Отклонение от референтных значений, %	
	Томск	Усть-Каменогорск		Томск	Усть-Каменогорск
Ag	63,2%↑	25%	Mg	32,9%↑	47%↑
Al	52,3%↑	100%↑	Mn	46,4%↑	100%↑
As	2,8%↑	Не обнаружено	Ni	62%↓	43,3%↓
Ba	91,2%↑	65,9%↑	P	85,8%↑	Не обнаружено
Ca	51,8%↑	83%↑	Pb	Не обнаружено	48,2%↑
Cd	28,6%↓	Не обнаружено	Si	Не обнаружено	Не обнаружено
Co	25%↓	Не обнаружено	Sn	Не обнаружено	Не обнаружено
Cr	6%↓	Не обнаружено	Ti	Не обнаружено	46,3%↑
Cu	76,2%↓	100%↓	V	32,3%↓	Не обнаружено
Fe	33%↓	5%↑	W	88,8%↑	Не обнаружено
K	Не обнаружено	10%↑	Zn	Не обнаружено	Не обнаружено
Li	25%↑	92,6%↑	–	–	–

Примечание. ↑ – превышение максимальной границы допустимого уровня содержания;
↓ – ниже минимальной границы допустимого уровня содержания.

Полученные данные для наиболее токсичных элементов обобщены и представлены в виде диаграмм (рис. 2–3).

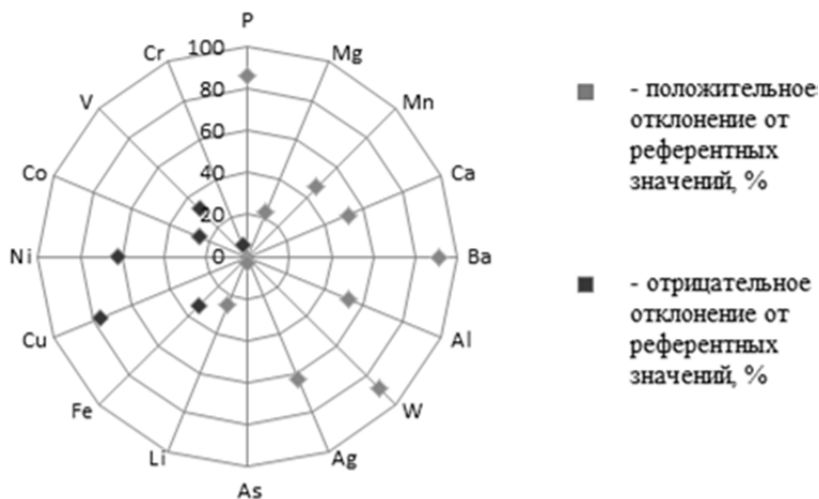


Рис. 2. Распределение химических элементов в волосах у жителей г. Томска, %

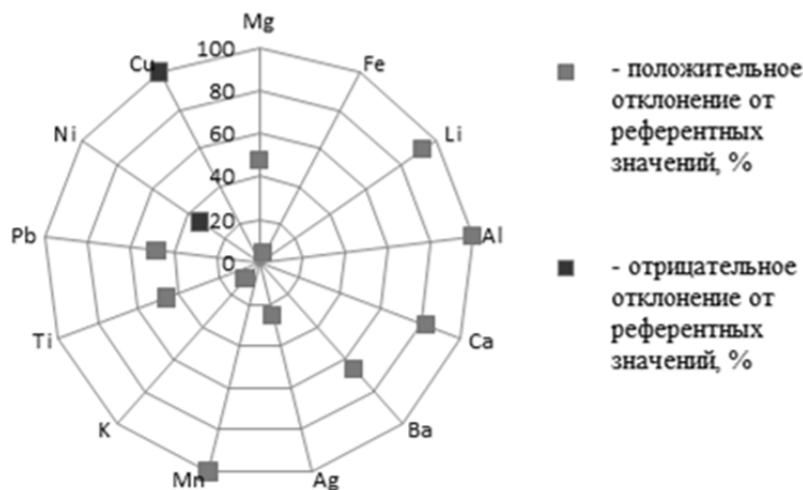


Рис. 3. Распределение химических элементов в волосах у жителей г. Усть-Каменогорска, %

При изучении графического материала распределения элементов в волосах установлено превышение верхней границы допустимого уровня содержания в г. Усть-Каменогорске таких элементов, как Ti, Al, Pb, Mn, Li, Mg, Ca, Ba. По всей видимости, установленное превышение связано с предприятиями цветной металлургии. Избыток Pb сопровождается, как правило, выраженными повреждениями во многих тканях и органах [6. С. 189]. Повышенное содер-

жание Mn может приводить к снижению усвоения Cu организмом, а дефицит Ni зависит от содержания Ca, Zn и Fe, которые являются антагонистами [6. С. 100, 141].

При исследовании образцов волос жителей г. Томска получены данные о дефиците Fe. Вероятно, это может быть связано с формой нахождения данного элемента (Fe^{2+}) в питьевой воде, которая не усваивается организмом [8. С. 8]. Повышенное содержание W, Ba, Mn, Al может быть связано с ОАО «Томский электроламповый завод», который не имеет санитарно-защитной зоны: площадка расположена рядом с жилыми домами. Предприятие выбрасывает в атмосферу около 45 наименований загрязняющих веществ, в том числе W, Ba, Mn, Al и др. Также повышенное содержание Al, W, Mn может быть связано с деятельностью ОАО «Манотомь». Кроме этого, на накопление W может влиять деятельность ОАО «Томский инструмент», а на накопление Mn – эмальобмоточное производство ЗАО «Сибкабель» [Там же. С. 114]. Избыток фосфора свидетельствует о его усиленном выведении из организма и может присутствовать при нарушении кальций-фосфорного обмена [6. С. 54]. Деятельность томской ГРЭС-2 также оказывает влияние, повышая допустимый уровень содержания фосфора [9. С. 119]. Источником повышенного содержания серебра может служить питьевая вода.

Общим отклонением в элементном статусе изученных групп является распространенность избыточного накопления в волосах Al, Ba, Ca, Mn, а также недостаток Ni, Cu. Однако имеются индивидуальные отличия каждого населенного пункта. Коэффициенты превышения содержания в г. Усть-Каменогорске по отношению к содержанию в г. Томске составляют: $k(\text{Al}) = 10$; $k(\text{Mn}) = 4\text{--}3,5$; $k(\text{Ca}) = 1,5$. Особенности микроэлементного обмена (Ca, P, Fe, Mn) носят адаптивный характер и обеспечивают устойчивость организма к патологиям [6. С. 46–85].

Заключение

Данные обследования свидетельствуют о существенном элементном дисбалансе у жителей г. Усть-Каменогорска. Установлена региональная специфика накопления таких элементов, как Ti, Pb, Li, Mg; выявлены особенности, несмотря на общность накопления элементов Al, Ba, Ca, Mn. Практически всем жителям, живущим в Усть-Каменогорске, необходимо употреблять продукты, содержащие Zn, Se, которые способствуют выведению тяжелых металлов и участвуют в антиоксидантной защите [6. С. 92, 120]. При интоксикации используют хелатирующую терапию [7. С. 189]. В г. Томске наблюдается высокий риск развития гиперэлементозов таких техногенных элементов, как W, Ag. Выявлено избыточное содержание Al, Ba, Ca, Mn, P и недостаток Fe, Ni, Cu. Проведенные исследования выявили существенные различия в элементном статусе в зависимости от места проживания и экологической обстановки рассмотренных в работе территорий.

Литература

1. Галямова Г.К. Химические элементы в почвах г. Усть-Каменогорска // Юг России: экология и развитие. 2013. № 2. С. 120–126.
2. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды Томской области в 2014 году» / гл. ред. С.Я. Трапезников, редкол. : Ю.В. Лунёва, Н.А. Чатурова, В.А. Коняшкин ; Департамент природных ресурсов и охраны окружающей среды Томской области, ОГБУ «Облкомприрода». Томск : Дельтаплан, 2015. 156 с.
3. МУК 4.1.1482-03 Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой : метод. указ. М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. 56 с.
4. Отмахов В.И. Структурно-методическая схема создания методик анализа оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 8. С. 15–17.
5. МУ ФР.1.31.2013.13831 Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 08-47/380.01.00143-2013.2016.
6. Скальный А.В. Биоэлементы в медицине. М. : Оникс 21 век : Мир, 2004. 272 с.
7. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М. : Оникс 21 век : Мир, 2004. 216 с.
8. Видяйкина Н.В. Обеспечение экологической безопасности при использовании сельским населением подземных вод для питьевых целей (на примере Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа) : автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 2010. 21 с.
9. Жорняк Л.В. Эколого-геохимическая оценка территории г. Томска по данным изучения почв : дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 2009. 205 с.

Информация об авторах:

Отмахов Владимир Ильич, д-р техн. наук, профессор кафедры аналитической химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: otmakhov2004@mail.ru

Обухова Анастасия Валерьевна, бакалавр химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: nastyuffka95@mail.ru

Ондар Сайлык Андреевна, студентка химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: sailyna@mail.ru

Петрова Елена Васильевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: elena1207@sibmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 9, 50-59. DOI: 10.17223/24135542/9/5

V.I. Otmakhov, A.V. Obuhova, S.A. Ondar, E.V. Petrova

Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)

Determining people's element status to assess the ecological safety of regions

By analyzing the elements present in human hair, it is possible to find the correlation between environmental pollution and its effect on human health. The human body throughout the lifespan is constantly exposed to various environmental factors, which are not only natural and geographic but also related to environmental pollution. The study of anthropogenic pollution is relevant for large cities. The element status of the populations of cities of Tomsk (Russian Federation) and Ust-Kamenogorsk (Kazakh-

stan) has been studied to identify specifically hypo- and hyperelementoses of an anthropogenic nature. By using hair element analysis, hygienic indicators were established that reflect ecological and climatogeographic factors. The chemical composition of the hair for 23 elements was determined by arc atomic emission spectroscopy with a multichannel emission spectra analyzer (AAES with MESA) using the Grand complex, including the Vesuvius-3 generator and the Rowland polychromator (Optoelectronica, Russia).

It was found that the Ust-Kamenogorsk population had an imbalance in 11 elements: barium, calcium, titanium, aluminum, lead, manganese, lithium, magnesium, nickel, and copper, indicating a significant imbalance. The regional specificity of accumulation of such elements as titanium, lead, lithium, and magnesium has been established. However, there are individual differences between the two localities despite the common accumulation of such elements as aluminum, barium, calcium, and manganese. Coefficients of the excess of content in Ust-Kamenogorsk in relation to the content in Tomsk are: $k(\text{Al}) = 10$; $k(\text{Mn}) = 4-3.5$; $k(\text{Ca}) = 1.5$. In light of that, we can conclude that the city of Ust-Kamenogorsk is characterized by unfavorable conditions of the environment caused by the intensive process of urbanization and the presence of industrial enterprises. Distinctive features of the hair composition of Tomsk residents are the excessive contents of silver, phosphorus, and tungsten. Tomsk is characterized by a more favorable environmental situation. The studies revealed significant differences in the element status of people from the two places and the ecological situations of the localities examined in the work.

Keywords: toxic elements; hair; ecology; element status; Tomsk; Ust-Kamenogorsk.

References

1. Galyamova G.K. Khimicheskiye elementy v pochvakh g. Ust-Kamenogorska [*Chemical elements in soils of Ust-Kamenogorsk city*] // Yug Rossii: ekologiya i razvitiye. 2013;2:120–126. In Russian
2. Gosudarstvennyy doklad «O sostoyanii i okhrane okruzhayushchey sredy Tomskoy oblasti v 2014 godu» [*State report «About the state and protection of the environment of the Tomsk region in 2014»*] / glav. red. S.Ya. Trapeznikov. redkol. : Yu.V. Luneva, N.A. Chaturova, V.A. Konyashkin; Departament prirodnkh resursov i okhrany okr. sredy Tomskoy obl., OGBU «Oblkompriroda». Tomsk : Deltaplan, 2015. 156 p. In Russian
3. MUK 4.1.1482-03. Opredeleniye khimicheskikh elementov v biologicheskikh sredakh i preparatakh metodami atomno-emissionnoy spektroskopii s induktivno-svyazannoy plazmoy i mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoy: metod. ukaz. [*Determination of chemical elements in biological media and preparations by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy and inductively coupled plasma mass spectrometry*]. Moscow : Federalnyy tsentr gossanepidnadzora Minzdrava Rossii, 2003. 56 p. In Russian
4. Otmakhov V.I. Strukturno-metodicheskaya skhema sozdaniya metodik analiza oksidnykh materialov s primeneniym metoda atomno-emissionnoy spektroskopii [*Structural-methodical scheme for creating methods for analyzing oxide materials using atomic emission spectroscopy*] // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2008;74(8):15–17. In Russian
5. MU FR.1.31.2013.13831 Metodika (metod) izmereniy massovoy kontsentratsii elementov v probakh volos metodom atomno-emissionnogo analiza s dugovym vzbuzhdeniyem spektra. Svidetelstvo ob attestatsii metodiki (metoda) izmereniy №08-47/380.01.00143-2013.2016 [MU FR.1.31.2013.13831 Method (method) for measuring the mass concentration of elements in hair samples by atomic-emission analysis with arc excitation]

- of the spectrum. Certificate of attestation of the measurement technique (method) № 08-47 / 380.01.00143-2013.2016]. In Russian*
6. Skalnyy A.V. Bioelementy v meditsine [*Bioelements in Medicine*]. Moscow : Izdatelskiy dom «Oniks 21 vek» : Mir, 2004. 272 p. In Russian
 7. Skalnyy A.V. Khimicheskiye elementy v fiziologii i ekologii cheloveka [*Chemical elements in human physiology and ecology*]. Moscow : Izdatelskiy dom «Oniks 21 vek» : Mir, 2004. 216 p. In Russian
 8. Vidyaykina N.V. Obespecheniye ekologicheskoy bezopasnosti pri ispolzovanii selskim naseleniyem podzemnykh vod dlya pityevykh tseley (na primere Tomskoy oblasti i Khanty-Mansiyskogo avtonomnogo okruga): avtoref. dis. ...kand. geol.-min. nauk [*Ensuring environmental safety when using the rural population of groundwater for drinking purposes (by the example of the Tomsk region and the Khanty-Mansiysk Autonomous Area). PhD Thesis Abstract*]. Tomsk. 2010. 21 p. In Russian
 9. Zhornyak L.V. Ekologo-geokhimicheskaya otsenka territorii g. Tomsk po dannym izucheniya pochv : dis. ... kand. geologo-mineralogicheskikh nauk [*Ecological and geochemical estimation of the territory of Tomsk according to the soil study data. PhD Thesis*] Tomsk. 2009. 205 p. In Russian

Information about the authors:

Otmakhov Vladimir I., PhD, Professor, Department of Analytical Chemistry Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Obuhova Anastasia V., bachelor, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: nastyuffka95@mail.ru

Ondar Saylyk A., student, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: sailyna@mail.ru

Petrova Elena V., PhD, Associate Professor, Faculty of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation).
E-mail: elena1207@sibmail.com

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 543.42.062:546.562
DOI 10.17223/24135542/9/6

Н.А. Вердизаде, К.А. Кулиев

*Азербайджанский государственный педагогический университет
(г. Баку, Азербайджан)*

Синтез и строение смешаннолигандных комплексов меди(II) с дитиолфенолами и гетероциклическими диаминами

Синтезированы комплексы нитрата меди(II) с дитиолфенолами (2,6-дитиол-4-метилфенол и 2,6-дитиол-4-этилфенол) в присутствии гетероциклических диаминов. В качестве гетероциклических диаминов использованы фенантролин (Фен), батофенантролин (БФен) и 2,2'-дипиридил (Дип) 1:2. Спектрофотометрическими методами изучены реакции комплексообразования. Структура комплекса Си–ДТМФ–Фен исследована методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: медь; экстракционно-фотометрический метод; дитиолфенолы; гетероциклические амины.

Введение

Современное развитие аналитической химии характеризуется интенсивным использованием комплексных соединений ионов металла с органическими реагентами для разделения, концентрирования и количественного определения различных элементов. Успешное решение химико-аналитических задач возможно при достаточно полной информации об оптимальных условиях образования комплексов и их физико-химических свойствах и составах.

Медь относится к числу металлов, обладающих хромоформными свойствами. Поэтому среди многочисленных фотометрических методов определения меди имеются методы, основанные на использовании окрашенных реагентов с хромоформными группами, и методы, в которых применяют бесцветные реагенты [1]. Медь проявляет сильное сродство к обычным донорным атомам (O, N, S). Кроме аминов, фенольных или спиртовых оксисоединений применяются меркаптаны, тиокислоты и другие соединения. S-аналоги кислородсодержащих соединений наиболее реакционноспособны по отношению к меди [2].

Дитизоновый, дитиокарбоматный, купроиновый и купризоновый методы, а также метод с применением бис(циклогексанон)оксалилдигазона об-

ладают высокой избирательностью; наибольшей чувствительностью обладает дитизиновый метод [3].

Для экстракционно-спектрофотометрического определения меди(II) предложен изонитрозопропиофенон [4]. Разработана чувствительная и селективная методика спектрофотометрического определения меди(II) в сплавах и воде [5].

В неионно-мицеллярной среде фотометрическим методом определяли следовые количества Cu(II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в присутствии нейтрального поверхностно-активного вещества, Тритон X-100 [6].

Предложены спектрофотометрические методики определения меди в некоторых экологических и биологических объектах с использованием салицилальдегидбензоилгидразона [7], ализарина желтого Р и триизобутилфосфата [8] и лейкокристалла фиолетового [9].

Согласно гипотезе аналогий, реакции с реагентами типа R-SH возможны для ионов элементов, образующих малорастворимые в воде сульфиды [10]. Разработаны методики определения элементов в виде разнолигандных комплексов с 2-гидрокси-5-галогентиофенолами и 2,6-дитиол-4-алкилтиофенолами в присутствии гидрофобных аминов [11–13].

Цель исследования – изучить взаимодействие меди(II) с дитиолфенолами (2,6-дитиол-4-метилфенолом (ДТМФ) и 2,6-дитиол-4-этилфенолом (ДТЭФ)) в присутствии гетероциклических диаминов (Ам). Из гетероциклических диаминов использованы фенантролин (Фен), батофенантролин (БФен) и 2,2'-дипиридил (Дип).

Методика эксперимента

Реагенты и растворы. Для приготовления исходного раствора (1 мг/мл) меди 3,9296 г свежеперекристаллизованного $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяли в воде, прибавляли 2 капли концентрированной серной кислоты и разбавляли в мерной колбе водой до 1 л [14]. Растворы с концентрацией 0,1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора. В работе использовали 0,01 М растворы ДФ и Ам в хлороформе. Дитиолфенолы очищали переосаждением из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой.

В качестве экстрагента применены очищенный хлороформ и этанол.

Ионную силу растворов, равную $\mu = 0,1$, поддерживали постоянной введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1М раствор NaOH. Все использованные реагенты имели квалификацию ч. д. а. или х. ч.

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2 и СФ-26. Значение pH водной фазы контролировали при помощи прибора И-120.2 со стеклянным электродом.

Спектры ЯМР реагентов снимали на импульсном Фурье-спектрометре фирмы Bruker (Германия) при рабочей частоте 300,18 МГц, в растворах дейтерированного бензола при комнатной температуре. Относительное

содержание протонов различных структурных групп определяли интегрированием соответствующих полос резонансного поглощения.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре фирмы Bruker.

Процесс термоллиза соединений изучали на дериватографе системы «Shimadzu TGA-50H» на воздухе в интервале 20–1 000°C, скорость нагревания 10 град./мин. Исследуемое вещество и эталон нагревали в платиновых тиглях.

РСА проведено на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (MoK α -излучение, $I = 0,71073$ А, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование).

Методика. В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0,1–0,8 мл (с интервалом 0,1 мл) исходного раствора меди, 2,0 мл 0,01 М раствора ДФ и 2,5 мл 0,01 М раствора Ам. Необходимое значение pH устанавливали добавлением 1 М раствора NaOH. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 5 мин органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 590 нм.

Результаты и их обсуждение

ДФ и его производные с медью образуют окрашенные комплексы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Заряд комплексов установлен методом электромиграции ионов и методом электрофореза на бумаге. При изучении электромиграции данного комплекса в U-образной трубке с двумя кранами наблюдалось движение окрашенных в оранжевый цвет ионов к положительному полюсу. На этом основании сделан вывод о том, что окрашенные комплексы являются анионами. При введении в систему аминов наблюдается переход анионных комплексов в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК). При электролизе растворов РЛК комплексов не наблюдали их передвижения ни к аноду, ни к катоду даже после длительного пропускания тока, т.е. они электрически нейтральны. Опыты вели обычным способом, в U-образной трубке с двумя кранами при напряжении 180–200 В и силе тока 0,5–0,8 мА. Электролиз проводили на протяжении 3 ч.

Комплексообразующие реагенты (ДТМФ и ДТЭФ) представляют собой трехосновную слабую кислоту и в зависимости от pH среды могут существовать в молекулярной и двух анионных формах. Реагенты синтезированы по известной методике [15]. Синтезированные соединения охарактеризованы физико-химическими методами: ИК- и ЯМР-спектроскопия (рис. 1) [16–18].

ДТМФ-ИК (KBr, см $^{-1}$): – 3460 ν (OH), 2570 ν (SH), 2962 и 2872 ν (–CH $_3$), 1555 δ (C $_6$ H $_5$), 1450 δ_{as} (CH $_3$).

1 НЯМР (300,18 МГц, C $_6$ D $_6$): δ 5,24 (s, 1H– OH), δ 3,38 (s, 2H – 2SH), δ 7,11 (s, 2H Ar–H), δ 2,38 (s, 3H –CH $_3$).

ДТЭФ-ИК (KBr, см^{-1}) – 3460 ν (OH), 2575 ν (SH), 2965 и 2874 ν ($-\text{CH}_3$), 1555 δ (C_6H_5), 1460 δ_{as} ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

^1H ЯМР (300,18 МГц, C_6D_6): δ 5,19 (s, 1H–OH), δ 3,32 (s, 2H– 2SH), δ 7,11 (s, 2H Ar–H), δ 2,59 (s, 2H $-\text{CH}_2-$), δ 1,22 (s, 3H $-\text{CH}_3$).

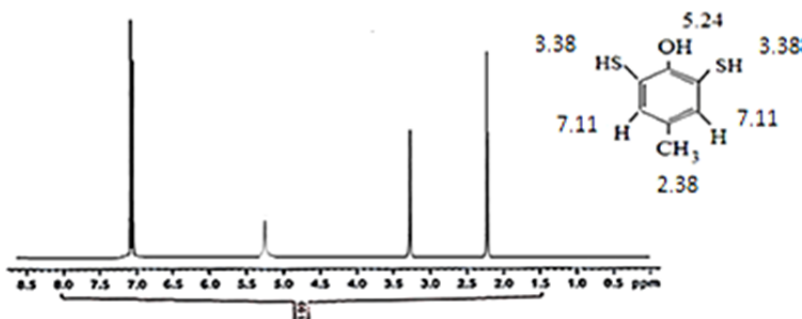


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр ДТМФ

Выбор экстрагента. Для экстракции РЛК были испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, *n*-бутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 98,2–98,8% меди(II) в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание меди в органической фазе определяли фотометрически – диэтилдитиокарбаминатом после реэкстракции, а в водной – по разности.

Влияние pH водной фазы. Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при pH = 5,8–8,5. При pH раствора ≥ 10 экстракция РЛК практически не наблюдается, что, видимо, связано с увеличением концентрации в водном растворе неэкстрагирующегося комплекса $[\text{CuR}_2]^{4-}$, так как диссоциация H_3R по второй сульфгидрильной группе продолжает возрастать. Зависимость оптической плотности от pH представлена на рис. 2. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения.

Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания. РЛК меди образуются в присутствии большого избытка комплексообразующих реагентов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $0,8 \cdot 10^{-3}$ и $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрации ДФ и Ам соответственно.

РЛК меди с ДФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 мин.

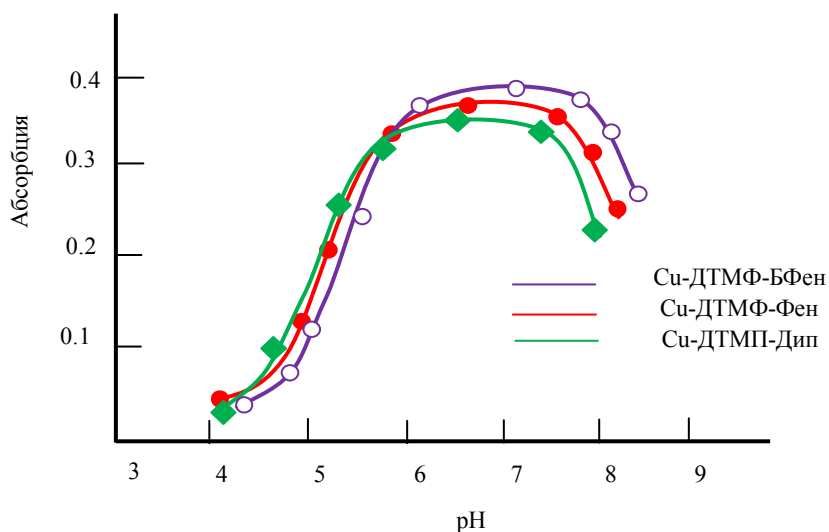


Рис. 2. Зависимость оптической плотности РЛК меди(II) от pH водной фазы.
 $C_{Cu} = 1,875 \times 10^{-5} \text{ M}$; $C_{DTMF} = 0,8 \times 10^{-3} \text{ M}$; $C_{Am} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $\lambda = 490 \text{ nm}$; $l = 0,5 \text{ cm}$

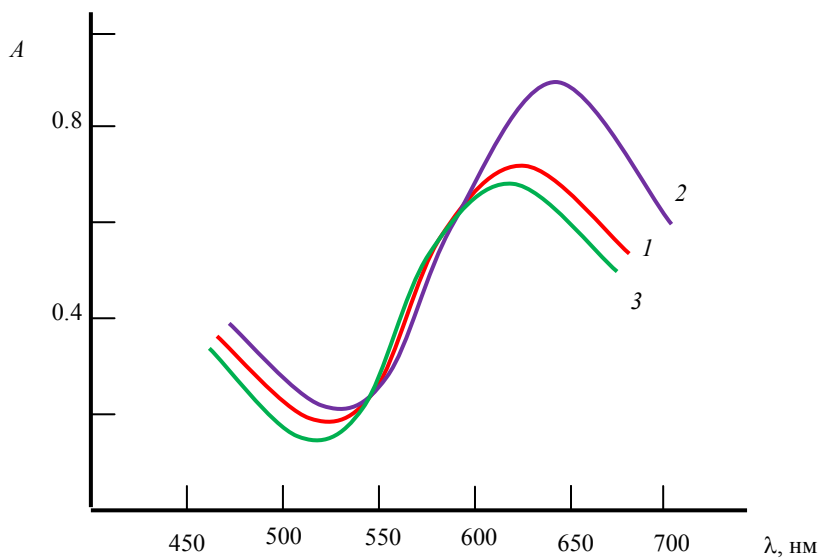


Рис. 3. Спектры поглощения комплексов меди (II) с ДТЭФ и Ам:
 1 – Cu – ДТЭФ–Фен; 2 – Cu – ДТЭФ–БФен; 3 – Cu – ДТЭФ–Дип;
 $C_{Cu} = 1,875 \times 10^{-5} \text{ M}$; $C_{DTЭФ} = 0,8 \times 10^{-3} \text{ M}$; $C_{Am} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; СФ-26; $l = 1 \text{ cm}$

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании меди с дитиофенолами и Ам наблюдается при 629–640 нм (рис. 3). Дитиолфенолы максимально поглощают при 274–276 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты почти бесцветны, а комплексы – зеленого цвета. Окрашенные хлороформные экстракты дитиолфенолятно-аминных (безметалльных) комплексов максимально поглощают при 320–330 нм.

Молярные коэффициенты поглощения составляют $(3,28\text{--}4,82) \times 10^4$. С увеличением молярной массы молярные коэффициенты поглощения комплексов повышаются.

Состав и строение комплексов. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [19]. Соотношение компонентов в РЛК Cu : ДФ : Ам = 1 : 1 : 1. При экстракции комплексов меди(II) с ДФ и Ам молекулы хлороформа не входят в состав экстрагирующихся комплексов; сольватное число, характеризующееся значением тангенса угла наклона, в данном случае равно нулю.

Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой меди является Cu^{2+} [20, 21]. При этом число протонов, вытесняемых Cu^{2+} из одной молекулы дитиолфенола, оказалось равным 1.

В ИК-спектрах комплекса $\text{Cu}(\text{ДТМФ})\text{Фен}$ в области $950\text{--}960\text{ см}^{-1}$ появляется интенсивная полоса поглощения, которая отсутствует в спектрах реагента (рис. 4). Эта полоса обусловлена валентным колебанием связи метал–лиганд. Исчезновение ярко выраженной полосы при $2\,580\text{ см}^{-1}$, наблюдаемое в спектре ДТМФ, и появление в ИК-спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорят о том, что одна из $-\text{SH}$ групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения в области $3\,200\text{--}3\,600\text{ см}^{-1}$ с максимумом при $3\,460\text{ см}^{-1}$ показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи с металлом. Обнаружение полос поглощения при $1\,370\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие координированного фенантролина [16, 18].

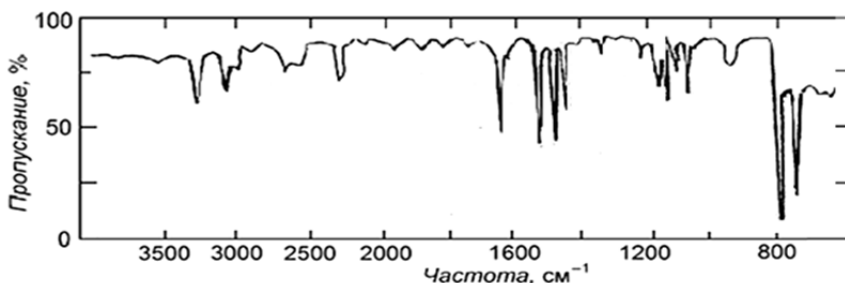


Рис. 4. ИК-спектры комплекса меди(II) с ДТМФ и Фен

Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,05\text{--}1,08$) [22].

Термогравиметрическое исследование комплекса $\text{Cu}(\text{ДТМФ})\text{Фен}$ показало, что его термическое разложение протекает в три стадии: при 60–120°C улетучивается вода (потеря массы – 4,16%), при 340–390°C разлагается Фен (потеря массы 41,7%), а при 490–510°C – ДТМФ (потеря массы 39,35%). Конечный продукт термолитиза комплекса – CuO (рис. 5).

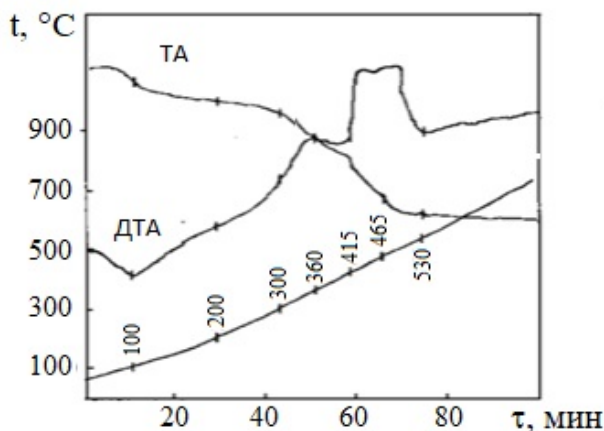


Рис. 5. Термограмма комплекса меди(II) с ДТМФ и Фен

pH полного осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равно 8–10, однако pH начала осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ составляет 5,5. При комплексообразовании $\text{Cu}(\text{II})$ с ДФ и Ам не протекает гидролиз ионов меди (II), так как связи Cu^{2+} –ДФ и Cu^{2+} –Ам прочнее, чем Cu^{2+} –ОН.

Элементный анализ ДТМФ и $\text{Cu}(\text{ДТМФ})\text{Фен}$ приведен в табл. 1.

Таблица 1

Элементный анализ ДТМФ и Cu –ДТМФ–Фен

Лиганд (комплекс)	Mг	Эмпирическая формула	Найдено (вычислено), %		
			C	O	S
ДТМФ	172,28	$\text{C}_7\text{H}_8\text{OS}_2$	48,84	9,30	37,21
			48,92	9,35	37,13
Cu –ДТМФ–Фен	432,06	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}_2$	52,82	7,41	14,84
			53,02	7,48	14,73

В табл. 2. приведены основные спектрофотометрические характеристики РЛК меди(II).

Исследование комплекса меди(II) с ДТМФ и Фен рентгеноструктурным методом. Исследование монокристалла проведено на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование). Методом РСА установлена молекулярная структура этого соединения. Исследование соединения $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{ДФ})(\text{Фен})]$ методом РСА показало, что его кристаллическая структура состоит из дискретных одноядерных комплексов.

Таблица 2

Характеристика РЛК меди с ДФ и Ам

Соединение	рН		λ , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg\beta$	$\lg K_p$	$\lg K_{эк}$
	образова- ния и экстрак- ции	опти- мальная						
Сu–ДТМФ–Фен	3,3–8,5	6,7–7,9	630	356	3,45	11,62	6,70	10,25
Сu–ДТМФ–БФен	3,5–8,8	6,6–8,1	635	361	4,37	11,94	6,79	10,32
Сu–ДТМФ–Дип	3,4–8,5	6,5–7,9	629	355	3,28	11,47	6,64	10,21
Сu–ДТЭФ–Фен	3,5–8,3	6,3–7,5	635	359	3,70	10,82	6,71	10,33
Сu–ДТЭФ–БФен	3,4–8,1	6,4–7,7	640	364	4,82	10,96	6,81	10,47
Сu–ДТЭФ–Дип	3,2–7,9	6,2–7,4	634	360	3,61	10,52	6,73	10,29

Кристаллические структуры были решены прямыми методами с использованием SHELXS-2013 [23], уточнена полная матрица процедуры наименьших квадратов с SHELXL-2014 [24]. Кристаллографические данные и параметры дифракционного эксперимента приведены в табл. 3.

Таблица 3

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса [Cu(H₂O)(ДТМФ)(Фен)]

Брутто формула	C ₁₉ H ₁₆ CuN ₂ O ₂ S ₂
Молекулярная масса	432,06
Температура, К	298
Излучение (λ , Å)	0,71073
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	C2/c
Параметры ячейки, Å ^o	a = 7,2526(2); b = 11,1425(4); c = 13,4661(7)
Размеры кристалла, мм	0,3182 × 0,2188 × 0,965
Углы, град.	$\alpha = 86,4^\circ$; $\beta = 104,5^\circ$; $\gamma = 90^\circ$
V, Å ³	961,36(5)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,324
μ , мм ⁻¹	1,290
S	1,030
F(000)	1910
Область сбора данных по θ , град.	3,04–27,35
R1 (по F для отражений с I > 2 σ (I))	0,0370; wR2 = 0,1086
wR2 (по F2 для всех отражений)	0,0805; wR2 = 0,1279
Измерено отражений	8500
Число независимых отражений	3462
Число уточняемых параметров	237
Range of h, k, l	$h = -8 \rightarrow 11$; $k = -25 \rightarrow 27$; $l = -11 \rightarrow 10$
T _{min} , T _{max}	0,688; 0,761
GOOF	1,060
Остаточная электронная плотность, е/Å ³	0,551

Моногидрата ацетата меди(II) (0,100 г; 0,5 ммоль) растворяли в этаноле (20 мл) и прибавляли раствор фенантролина (0,09 г; 0,5 ммоль) в этаноле

(20 мл) при непрерывном перемешивании и нагревании (60°C). К полученному синему раствору добавили прозрачный раствор ДТМФ (0,086 г; 0,5 ммоль) в этаноле (20 мл). Через 15 мин перемешивания добавляли 10 мл воды. Раствор перемешивали в течение 20 мин при 60°C. Смесь выдерживали на водяной бане в течение 6 ч. Выпавшие при охлаждении до комнатной температуры (через 24 ч) монокристаллы отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Масса продукта составила 0,025 г (16,5%).

Полученное соединение (монокристалл, окрашенный в зеленый цвет) нерастворимо в воде и многих органических растворителях. В минеральных кислотах комплекс растворяется с разрушением.

Комплекс мономерный, и центральный атом координируется пятью атомами доноров. Донорное окружение меди в исследуемом комплексе состоит из 2 атомов азота, 2 атомов кислорода и атома серы ($\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}$). Молекулярная структура мономерного тройного комплекса изображена на рис. 6, а основные длины связей и валентные углы связей приведены в табл. 4.

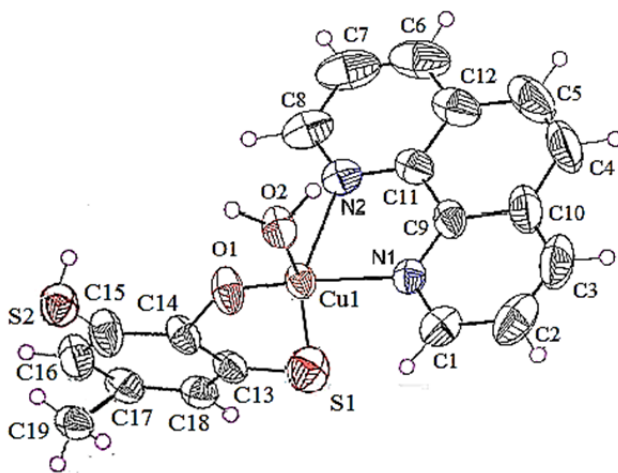


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{ДТМФ})(\text{Фен})$

Таблица 4

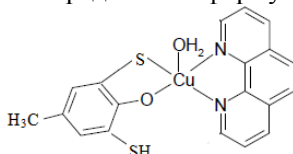
Длина связей (Å) и углы (°) между ними в комплексе $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{ДТМФ})(\text{Фен})$

Связь	Å	Угол	$\theta, ^\circ$	
Cu1–N1	2,023(2)	O1–Cu1–S1	93,47(7)	93,34(7)
Cu1–N2	2,286(2)	O1–Cu1–O2	88,16(9)	88,19(2)
Cu1–O1	1,923(3)	S1–Cu1–N1	89,57(6)	88,45(3)
Cu1–S1	2,383(2)	N1–Cu1–N2	76,95(8)	77,57(5)
Cu1–O2	1,975(2)	O2–Cu1–N2	88,25(6)	78,85(4)
		O1–Cu1–N1	173,24(9)	168,41(3)
		O2–Cu1–S1	168,45(8)	163,88(3)
		O2–Cu1–N1	86,33(5)	86,97(4)
		O1–Cu1–N2	92,23(7)	101,48(2)
		S1–Cu1–N2	97,32(6)	99,51(1)

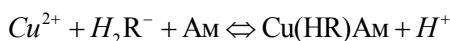
Примечание. Код симметрии: (i) – x, y, 1/2-z.

По данным РСА, координационный полиэдр центрального атома меди имеет форму искаженной квадратной пирамиды. Базисная плоскость (экваториальная плоскость) формируется атомом азота Фен [Cu1–N1 2,023 (2) Å], фенольным атомом кислорода [Cu1–O1 1,923 (3) Å], атомом серы (Cu1–S1 2,383 (2) Å) лиганда (ДТМФ) и атомом кислорода молекулы воды (Cu1–O2 1,973 (2) Å). В аксиальной позиции – второй атом азота N2 Фен, который находится в аксиальном положении (Cu1–N2 2,286 (2) Å). Самые большие углы – $\beta = 173,24 (8)^\circ$ для O1–Cu1–N1 и $\alpha = 168,45 (9)^\circ$ для O2–Cu1–S1. Таким образом, параметр τ равен $(173,24-168,45)/60 = 0,079$, что указывает на 93%-ную тетрагональную пирамидальную геометрию [25].

Механизм образования РЛК можно представить следующим образом. Ионы меди при взаимодействии с двумя молекулами дитиолфенолов образуют двухзарядные анионные комплексы. Добавлением Ам образуется РЛК, которые экстрагируются органическими растворителями. Учитывая соотношение реагирующих компонентов, ионную форму меди, состояния образующихся комплексов в органической фазе, число вытесняемых атомов водорода, ИК-спектроскопических, термогравиметрических и рентген-структурных исследований, а также литературные данные, состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой



Можно предположить, что при комплексообразовании происходят процессы



Величины K_p , вычисленные по формуле $\lg K_p = \lg D - \lg [\text{Ам}]$, приведены в табл. 3.

На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПО) и предел количественного определения (ПКО) меди в виде смешаннолигандных комплексов.

Таблица 5
Аналитические характеристики тройных комплексов меди(II)
с дитиолфенолами и Ам

Комплексное соединение	Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл	Уравнение градуировочных графиков	ПО, нг/см ³	ПКО, нг/см ³	Чувствительность, нг/см ²
Сu–ДТМФ–Фен	0,05–3,2	0,019+0,312x	8,8	29,0	1,86
Сu–ДТМФ–БФен	0,05–3,8	0,042+0,382x	8,6	28,4	1,46
Сu–ДТМФ–Дип	0,05–3,2	0,046+0,293x	8,7	28,7	1,95
Сu–ДТЭФ–Фен	0,06–3,4	0,011+0,345x	8,7	28,7	1,73
Сu–ДТЭФ–БФен	0,05–3,8	0,021+0,438x	8,5	28,0	1,33
Сu–ДТЭФ–Дип	0,05–3,4	0,049+0,312x	8,6	28,4	1,77

В табл. 5 приведены аналитические характеристики некоторых комплексов меди(II) с дитиолфенолами и Ам.

В табл. 6 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения меди с некоторыми уже известными [3] методиками.

Таблица 6

Сравнительные характеристики методик определения меди

Реагент	pH(растворитель)	λ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
<i>Известные методики</i>			
Диэтилдитиокарбаминат	4–11 (четырёххлористый углерод)	436	1,40
Купроин	4–7 (изоамиловый спирт)	546	0,64
Неокупроин	3–10 (изоамиловый спирт)	454	0,79
<i>Предлагаемые методики</i>			
ДТМФ+БФен	6,6–8,1 (хлороформ)	635	4,37
ДТМФ+Дип	6,5–7,9 (хлороформ)	629	3,28
ДТЭФ+Фен	6,9–8,2 (хлороформ)	635	3,70
ДТЭФ+Дип	6,8–8,1 (хлороформ)	634	3,61

Влияние посторонних ионов. Для оценки применимости ионных ассоциатов для разделения и определения меди изучено мешающее влияние посторонних ионов. Избирательность спектрофотометрического определения меди в виде изученных комплексов представлена в табл. 7.

Установлено, что большие количества щелочных, щелочно-земельных элементов, PЗЭ , F^- , Cl^- , Br^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ не мешают определению меди. Ему мешают цитраты и тартраты, I^- , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, тиомочевина. Мешающее влияние Fe(III) устраняли щавелевой кислотой; Ti(IV) – фторидом натрия или тайроном; Hg(II) -сульфит ионом; Nb(V) и Ta(V) – щавелевой кислотой, а Mo(VI) и W(VI) – фторидом натрия и щавелевой кислотой. При использовании 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты определению не мешают Mn(VII) , V(IV) , Nb(V) , Cr(VI) , Mo(VI) и Fe(III) . При использовании 0,01М раствора щавелевой кислоты определению не мешают V(IV) , Nb(V) , Ta(V) , Cr(III) , Mo(VI) , W(VI) и Fe(III) .

Разработаны высокочувствительные, избирательные методики экстракционно-фотометрического определения меди. Методики применены для определения меди в пищевых продуктах: фасоли, пшеничных отрубях, желатине, а также в сталях различной марки.

Выводы

1. Спектрофотометрическими методами изучены реакции комплексообразования меди(II) с дитиолфенолами (2,6-дитиол-4-метилфенол и 2,6-дитиол-4-этилфенол) в присутствии гетероциклических диаминов.

2. Установлены условия образования и экстракции, состав, физико-химические и аналитические свойства комплексов.

3. Методами ИК-спектроскопии, термического и РС анализа установлено строение комплекса Cu-ДТМФ-Фен .

Таблица 7

**Влияние посторонних ионов на определение меди с ДТЭФ и Фен,
n = 6, P = 0,95 (взято 30 мкг Cu(II))**

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг	S _r
Co(II)	50		30,5	0,05
Ni(II)	50	Цианид калия	29,8	0,02
Fe(II)	45		29,8	0,04
Cd(II)	200		29,6	0,05
Al(III)	180		29,7	0,02
Fe(III)	50	Фторид натрия	30,2	0,05
Zr(IV)	50		29,8	0,03
W(VI)	25		29,6	0,05
Hg(II)	38	Na ₂ S ₂ O ₃	30,2	0,05
Ti(IV)	30	Фторид натрия	29,6	0,03
V(IV)	20		29,8	0,06
Mo(VI)	10		30,4	0,04
Cr(III)	120		29,8	0,04
Nb(V)	50	Фторид натрия	30,3	0,05
Ta(V)	50	Фторид натрия	30,2	0,05
Pb (II)	25		30,3	0,04
Pd (II)	5		29,2	0,05
Pt(II)	8		30,3	0,05
Ag (I)	10	Иодид калия	30,2	0,05
UO ₂ ²⁺	50		29,2	0,04
Bi(III)	40		30,5	0,05
Ag(I)		Иодид калия	30,3	0,05
Ацетат	100		30,2	0,05
Тартрат	120		30,3	0,05
Сульфат	125		29,8	0,02
Тиомочевина	24		29,8	0,04
Фторид	100		30,2	0,05
Тиосульфат	40		30,4	0,04

4. Разработаны высокочувствительные, избирательные методики экстракционно-фотометрического определения меди. Методики применены для определения меди в пищевых продуктах: фасоли, пшеничных отрубях, желатине, а также в сталях различной марки.

Литература

1. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М. : Наука. 1990. 280 с.
2. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд [и др.]. М. : Мир, 1975. 531 с.
3. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М. : Бином. Лаборатория знаний. 2007. 711 р.
4. Extractive spectrophotometric determination of copper (II) in water and alloy samples with 3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde-4-bromo phenyl hydrazone (3,4-МНВВРН) / D. Rekha [et al.] // J. Serb. Chem. Soc. 2007. Vol. 72, № 3. P. 299–310.

5. Agnihotri N.K., Singh V.K., Singh H.B. Derivative spectrophotometric determination of copper (II) in non-ionic micellar medium // *Talanta*. 1997. Vol. 45, № 2. P. 331–341.
6. Ahmed J.M., Zannat T.A Simple Spectrophotometric Method for the Determination of Copper in Some Real, Environmental, Biological, Food and Soil Samples Using Salicylaldehyde Benzoyl Hydrazone // *Pakistan J. Analitical Environmental Chem*. 2012. Vol.13, № 1. P. 22–35.
7. Рустамов Н.Х., Рустамова У.Н. Экстракционно-фотометрическое определение меди с ализариновым желтым Р и триизобутилфосфатом в пищевых продуктах // *Молодой ученый*. 2012. № 8. С. 47–50.
8. Шпигун Л.К., Шушеначев Я.В., Камилова П.М. Совместное спектрофотометрическое определение меди (II) и цинка (II) на основе их кинетического разделения в системах проточно-инжекционного анализа // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62, № 7. С. 696–704.
9. Кузнецов В.В. Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ. М. : Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1972. 145 с.
10. 2-окси-5-хлортиофенол как новый аналитический реагент для определения ванадия (V), молибдена и вольфрама / Н.А. Вердизаде [и др.] // *Журн. аналит. химии*. 1997. Т. 52, № 10. С. 1042–1046.
11. Кулиев К. А. Изучение реакции комплексообразования молибдена (VI) и вольфрама (VI) с 2,6-дитиол-4-алкилфенолами и гидрофобными аминами // *Вестник СПбГУ*. 2015. Сер. 4. Т. 2, вып. 2. С.173–183.
12. Новый вариант окситиофенолятного определения титана / Н.А. Вердизаде [и др.] // *Всерос. конф. «Химический анализ» : тезисы докладов*. М. : ИОНХ, 2008. С. 97.
13. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М. : Изд-во АН СССР, 1964. 401 с.
14. 2,6-димеркапто-4-трет-бутилфенол как ингибитор окисления углеводов : а. с. 595304 СССР : М. Кл.² С 07С 149/36 / В.М. Фарзалиев [и др.] (СССР). № 2382698/23-04 ; заявл. 07.07.76 ; опубл. 28.02.78 ; Бюл. № 8. 4 с.
15. Иоффе Б.В., Костинов Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. М. : Высшая школа. 1984. 336 с.
16. Идентификация органических соединений / Р. Шрайнер [и др.]. М. : Мир, 1983. 704 с.
17. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск : РИО Горно-Алтайского гос. ун-та, 2009. 118 с.
18. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л. : Химия, 1986. 432 с.
19. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // *Журн. аналит. химии*. 1967. Т. 22, № 1. С. 57–64.
20. Назаренко В. А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // *Тр. комис. по аналит. химии АН СССР*. М. : Наука, 1969. Т. 17. С. 22.
21. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталинами / М.К. Ахмедли [и др.] // *Журн. неорганической химии*. 1974. Т. 19, № 8. С. 2007–2012.
22. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallografica Section A*. 2008. Vol. 64. P. 112–122.
23. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallografica Section C*. 2015. Vol. 71. P. 3–8.
24. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper (II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua [1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane] copper (II) perchlorate / A.W. Antony [et al.] // *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. 1984. Is. 7. P. 1349–1356.

25. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М. : Высшая школа, 1991. С. 250.

Информация об авторах:

Кулиев Керим Аваз оглы, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической и органической химии Азербайджанского педагогического университета (г. Баку, Азербайджан). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Вердизаде Наиля Аллахверди кызы, доктор хим. наук, профессор кафедры аналитической и органической химии Азербайджанского педагогического университета (г. Баку, Азербайджан). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 9, 60-76. DOI: 10.17223/24135542/9/6

N.A. Verdizade, K.A. Kuliev

Azerbaijan State Pedagogical Universiti (Baku, Azerbaijan)

Synthesis and structure of mixed-ligand complexes of copper (II) with dithiolphenols and heterocyclic diamines

The present work is devoted to the investigation of the interaction of copper (II) with dithiolphenols (2,6-dithiol-4-methylphenol (DTMP) and 2,6-dithiol-4-ethylphenol (DTEP)) in the presence of heterocyclic diamines (AM). Among the heterocyclic diamines, phenanthroline (Phen), batofenanthroline (bphen) and 2,2'-dipyridyl (Dip) were used.

DTMP and DTEP with copper form colored complexes insoluble in nonpolar organic solvents. The charge of the complexes is established by the method of electromigration of ions and by the method of electrophoresis on paper. When studying the electromigration of this complex in a U-shaped tube with two cranes, the motion of the orange-colored ions to the positive pole was observed. On this basis, we concluded that the colored complexes are anions. When an amine system is introduced into the system, the transition of anionic complexes to the organic phase is observed in the form of a mixedligand complex (MLC). In the electrolysis of solutions of complex MLC complexes, their movement neither to the anode nor to the cathode was observed even after a long current transmission, i.e., they are electrically neutral. The experiments were carried out in the usual way, in a u-shaped tube with two cranes at a voltage of 180-200 V and in a current of 0.5–0.8 ma. Electrolysis was carried out for 3 hours.

Complexing reagents (DTMP and DTEP) are a tribasic weak acid and, depending on the Ph of the medium, can exist in molecular and two anionic forms. The reagents were synthesized according to a known method. Synthesized compounds are characterized by physicochemical methods: IR and NMR spectroscopy.

DTMP-IR (KBr, cm^{-1}): – 3460 ν (OH), 2570 ν (SH), 2962 ν 2872 ν (–CH₃), 1555 δ (C₆H₃), 1450 δ_{as} (CH₃).

¹H NMR (300.18 MHz, C₆D₆): δ 5.24 (s, 1H- OH), δ 3.38 (s, 2H – 2SH), δ 7.11 (s, 2H Ar–H), δ 2.38 (s, 3H –CH₃).

DTEP-IR (KBr, cm^{-1}): – 3460 ν (OH), 2575 ν (SH), 2965 ν 2874 ν (–CH₃), 1555 δ (C₆H₃), 1460 δ_{as} (–CH₂–CH₃).

¹H NMR (300.18 MHz, C₆D₆): δ 5.19 (s, 1H- OH), δ 3.32(s, 2H – 2SH), δ 7.11 (s, 2H Ar-H), δ 2.59 (s, 2H –CH₂–), δ 1.22 (s, 3H –CH₃).

Non-aqueous solvents were tested for the extraction of MLC: chloroform, 1,2-dichloroethane, carbon tetrachloride, benzene, chlorobenzene, toluene, xylene, n-butanol, isopentanol and diethyl ether. The best extractants were chloroform, dichloroethane and carbon tetrachloride. With a single extraction with chloroform, 98.2–98.8% of copper (II)

is recovered in the form of MLC. Further studies were carried out with chloroform. The copper content in the organic phase was determined by photometric-diethyldithiocarbamate after stripping, and in the aqueous phase by the difference.

A study of the dependence of complexation on Ph showed that the optimum acidity interval at which the optical density is maximal and constant is at Ph = 5.8–8.5. At the Ph of solution 10, the extraction of MLC is practically not observed, which is apparently due to an increase in the concentration in the aqueous solution of the non-extracting complex $[\text{CuR}_2]^+$, since the dissociation of H_3R on the second sulfhydryl group continues to increase. The presence of a single maximum of the optical density in the indicated Ph range confirms the assumption of the formation of one complex compound.

MLC of copper is formed in the presence of a large excess of complexing reagents. The optimum condition for the formation and extraction of these compounds is 0.8×10^{-3} mol/l and 1.0×10^{-3} mol/l concentration of DF and am, respectively. MLC copper with DP and Am are stable in aqueous and organic solvents and do not decompose for three days, and after extraction - more than a month. The maximum optical density is reached within 5 minutes.

The maximum analytical signal for the complex formation of copper with dithiophenols and am is observed at 629–640 nm. Dithiophenols are maximal absorbed at 274–276 nm. The contrast of the reactions is high: the initial reagents are almost colorless, and the complexes are green. Painted chloroform extracts of dithiophenolate-amine (nonmetallic) complexes absorb maximum at 320–330 nm. The molar absorption coefficients are $(3.28\text{--}4.82) \times 10^4$. With increasing molar mass, the molar absorption coefficients of the complexes increase.

The stoichiometry of the complexes studied was established by the methods of shifting the equilibrium and the relative yield. The ratio of components in the MLC Cu:DF:Am = 1:1:1. By Nazarenko's method, it was established that the complexing form of copper is Cu^{2+} . The number of protons displaced by Cu^{2+} from one molecule of dithiophenol turned out to be 1.

The IR spectra of the complex Cu (DTMP) Phen in the region of $950\text{--}960\text{ cm}^{-1}$, an intense absorption band appears, which is absent in the spectra of the reagent. This band is due to the valence vibration of the metal-ligand bond. The disappearance of a pronounced band at 2580 cm^{-1} , observed in the DTMF spectrum and the appearance in the IR spectra of a complex of two absorption bands, one of which is shifted toward smaller frequencies, indicates that one of the $-\text{SH}$ groups participates in the formation of the complex. The disappearance of the absorption band in the $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ region with a maximum at 3460 cm^{-1} shows that the hydroxyl group takes part in the formation of a bond with a metal. The detection of absorption bands at 1370 cm^{-1} indicates the presence of coordinated phenanthroline.

The calculations showed that the MLC in the organic phase does not polymerize and is in monomeric form ($\tau = 1.05\text{--}1.08$).

The thermogravimetric study of the complex Cu(DTMP)Phen has shown that its thermal decomposition proceeds in three stages: at $60\text{--}120^\circ\text{C}$ water evaporates (mass loss is 4.16%), at $340\text{--}390^\circ\text{C}$, Phen decomposes (weight loss 41.7%), and at $490\text{--}510^\circ\text{C}$ – DTMP (weight loss 39.35%). The final product of thermolysis of the complex is CuO.

A single crystal of the complex with DTMP and Phen was studied by a X-ray diffraction method. The molecular structure of this compound was established by the X-ray diffraction method. Investigation of the compound $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{DTMP})(\text{Phen})]$ by the X-ray diffraction method has shown that its crystal structure consists of discrete single-nuclear complexes. The resulting compound (green-colored single crystal) is insoluble in water and many organic solvents. In mineral acids, the complex dissolves with destruction. The complex monomeric and central atom is coordinated by 5 donor atoms. The donor environment of copper in the complex under study is made up of 2 nitrogen atoms, 2 oxygen atoms and a sulfur atom ($\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}$). The mechanism of MLC formation can be

represented as follows. Copper ions interacting with two molecules of dithiolphenols form double-charged anionic complexes. The addition of am forms MLC, which is extracted with organic solvents. Based on the equations of the calibration graphs, the limit of photometric detection (LOD) and the limit of quantitative determination (LOG) of copper in the form of mixed ligand complexes were calculated.

To assess the applicability of ionic associates for the separation and determination of copper, the interfering effect of foreign ions has been studied. The citrates and tartrates interfere with the determination, J , CN^- , $S_2O_3^{2-}$, thiourea. The interfering effect of Fe (III) was eliminated with oxalic acid; Ti (IV) – sodium fluoride or a tyronine; Hg (II) -sulfite by ion; Nb (V) and Ta (V) -oxalic acid, and Mo (VI) and W (VI) sodium fluoride and oxalic acid. When using a 1% solution of ascorbic acid, Mn (VII), V (IV), Nb (V), Cr (VI), Mo (VI) and Fe (III) do not interfere with determination. When using a 0.01 M solution of oxalic acid, V (IV), Nb (V), Ta (V), Cr (III), Mo (VI), W (VI) and Fe (III) do not interfere with the determination. Highly sensitive, selective methods for extraction-photometric determination of copper. The methods are used to determine copper in food products: beans, wheat bran, gelatin, and also in steels of different brands.

Keywords: copper; extraction-photometric method; dithiolphenols; heterocyclic amines.

References

1. Podchaynova V.N., Simonova L.N. Med. Moscow: Nauka, 1990. 280 p. In Russian
2. Umland F., Yansen A. et al. Kompleksnye soedineniya v analiticheskoy khimii [Complex compounds in analytical chemistry]. Moscow: Mir, 1975. 531 p. In Russian
3. Marchenko Z., Baltsezhak M.K. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskom analize [Spectro photometrically in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy. 2007. 711 p. In Russian
4. Rekha D., Suvardhan K. et al. Extractive spectrophotometric determination of copper (II) in water and alloy samples with 3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde-4-bromo phenyl hydrazone (3,4-MHBBPH). *J. Serb. Chem. Soc.* 2007;72(3):299–310.
5. Agnihotri N.K., Singh V.K., Singh H.B. Derivative spectrophotometric determination of copper (II) in non-ionic micellar medium. *Talanta.* 1997;45(2): 331–341.
6. Ahmed J.M., Zannat T.A Simple Spectrophotometric Method for the Determination of Copper in Some Real, Environmental, Biological, Food and Soil Samples Using Salicylaldehyde Benzoyl Hydrazone. *Pakistan J. Analitical Environmental Chem.* 2012;13(1):22–35.
7. Rustamov N.Kh., Rustamova U.N. Ekstraktsionno-fotometricheskoye opredeleniye medi s alizarinovym zheltym R i triizobutilfosfatom v pishchevykh produktakh [Extraction-photometric determination of copper with alizarin yellow P and triisobutyl phosphate in food products]. *Molodoy uchenyy.* 2012;8:47–50. In Russian
8. Shpigun L.K., Shushenachev Ya.V., Kamilova P.M. Sovmestnoye spektrofotometricheskoye opredeleniye medi (II) i tsinka (II) na osnove ikhkineticheskogo razdeleniya v sistemakh protochno-inzhektionsnogo analiza [Joint spectrophotometric determination of copper (II) and zinc (II) on the basis of their kinetic separation in the systems of flow-injection analysis]. *Zhurn. analit. khimii.* 2007;62(7):696–704. In Russian
9. Kuznetsov V.V. Primeneniye organicheskikh analiticheskikh reagentov v analize neorganicheskikh veshchestv [The use of organic analytical reagents in the analysis of inorganic substances]. Moscow: D. Mendeleev University publ., 1972. 145 p. In Russian
10. Verdizade N.A., Zalov A.Z. et al. 2-oksi-5-khlortiofenol kak novyy analiticheskiy reagent dlya opredeleniya vanadiya (V), molibdena i volframa [2-Hydroxy-5-chlorothiophenol as a new analytical reagent for the determination of vanadium (V), molybdenum and tungsten]. *Zhurn. analit. khimii.* 1997;52(1):1042–1046. In Russian

11. Kuliyeв K.A. Izucheniye reaktzii kompleksobrazovaniya molibdena (VI) i volframa (VI) s 2,6-ditiol-4-alkilfenolami i gidrofobnymi aminami [*The study of the complexation of molybdenum (VI) and tungsten (VI) with 2,6-dithiol-4-alkylphenols and hydrophobic amines*]. Vestnik SPbGU. Ser. 4. 2015;2(2)173–183. In Russian
12. Verdzade N.A., Zalov A.Z. et al. Novyy variant oksitiofenolyatnogo opredeleniya titana [*A new variant of the oxythiophenolate determination of titanium*]. Vseros. konf. «Khimicheskii analiz». Tezisy dokladov. Moscow: IONKh, 2008. P. 97. In Russian
13. Korostelev P.P. Prigotovleniye rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot [*Preparation of solutions for chemical analytical work*]. Moscow: Publishing house of Academy of Sciences of the USSR, 1964. 401 p. In Russian
14. Farzaliev V.M., Kuliev F.A. et al. 2,6-dimerkapto-4-tret-butilfenol kak ingibitor okisleniya uglevodorodov [*2,6-dimercapto-4-t-butylphenol as an inhibitor of the oxidation of hydrocarbons*] : a. c. 595304 SSSR : M. Kl.² S 07S 149/36. № 2382698/23-04 ; declared 07.07.76 ; published 28.02.78 ; Bul. № 8. 4 p. In Russian
15. Ioffe B.V., Kostikov R.R., Razin V.V. Fizicheskiye metody opredeleniya stroyeniya organicheskikh soyedineniy [*Physical methods for determining the structure of organic compounds*]. Moscow: Vysshaya shkola, 1984. 336 p. In Russian
16. Shriner R., Fuson C. et al. Identifikatsiya organicheskikh soyedineniy [*Identification of Organic Compounds*]. Moscow: Mir, 1983. 704 p. In Russian
17. Anisimova N.A. Identifikatsiya organicheskikh soyedineniy [*Identification of Organic Compounds*]. Gorno-Altaysk: Gorno-Altayskiy State University publ. 2009. 118 p. In Russian
18. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Prakticheskoye rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza [*Practical guidance on photocolormetric and spectrophotometric methods of analysis*]. Leningrad: Khimiya. 1972. 432 p. In Russian
19. Nazarenko V.A., Biryuk E.A. Issledovaniye khimizma reaktsiy ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami [*Research of the chemistry of the reactions of ions of polyvalent elements with organic reagents*]. Zhurn. analit. khimii. 1967;22(1):57–64. In Russian
20. Nazarenko V.A. Vzaimodeystviye ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami [*Interaction of ions of multivalent elements with organic reagents*]. Trudi komis. po analit. khimii AN SSSR [Proc. of the Commission on analytical chemistry of Academy of Sciences of the USSR]. Moscow: Nauka, 1969. Vol. 17. P. 22. In Russian
21. Akhmedly M.K., Klygin A.E. et al. O khimizme vzaimodeystviya ionov galliya s nekotorymi sulfoftalinami [*About the chemistry of interaction of gallium ions with a number of sulphophthalins*]. Zhurn. neorgan. khimii. 1974;19(8):2007–2012. In Russian
22. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallografica Section A*. 2008;64:112–122.
23. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallografica Section C*. 2015;71:3–8.
24. Addison A.W., Nageswara Rao T. et al. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper (II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua [1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane] copper (II) perchlorate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984;7:1349–1356.
25. Dorokhova E.N., Prokhorova G.V. Analiticheskaya khimiya (fiziko-khimicheskie metody analiza) [*Analytical chemistry (physical and chemical methods of analysis)*]. Moscow: Vysshaya shkola, 1991. 250 p. In Russian

Information about the authors:

Kuliyev Kerim Avaz oglu, PhD in Chemistry, Assistant professor of the Department of Analytical and Organic Chemistry of the Azerbaijan Pedagogical University (Baku, Azerbaijan). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Verdzadeh Nail Allahverdi gizi, Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Analytical and Organic Chemistry of the Azerbaijan Pedagogical University (Baku, Azerbaijan). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

ПОПУЛЯРИЗАЦИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

УДК 669.1:621.039

DOI 10.17223/24135542/9/7

И.А. Курзина, Т.В. Демент, Н.И. Каракчиева

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Композиционные металлические материалы нового поколения для решения задач атомной энергетики

Использование полезных ископаемых, в частности углеводородов, показывает, что ядерная энергетика не имеет альтернативных топливных конкурентов. Развитие высокоэффективных и радиационно-стойких реакторов на быстрых нейтронах является актуальной темой исследования. Перспективным конструкционным материалом является сплав, который сможет обеспечить оптимальную работоспособность деталей и узлов реактора при высоких радиационных и коррозионных нагрузках. «ТВЭЛы в реакторах на быстрых нейтронах работают в условиях высокой энергонепряженности: флюенс нейтронов $\sim 2 \cdot 10^{27}$ нейтрон/м² ($E > 0,1$ МэВ), температурный интервал по высоте ТВЭЛа (370–710°C), напряжения от взаимодействия топлива с оболочкой и от газовых осколков деления, коррозионное взаимодействие с жидкометаллическим теплоносителем (снаружи оболочки), с топливом и продуктами его деления (внутри оболочки)» [1].

В качестве конструкционных материалов для реакторов на быстрых нейтронах наиболее перспективными являются сплавы на основе ванадия с титаном и хромом, которые обладают высокими значениями прочностных свойств до 800°C, низким уровнем наведенной радиоактивности и быстрым ее спадом, низким остаточным тепловыделением, высоким значением параметра термостойкости и высокой радиационной стойкостью. Однако способность ванадиевого сплава интенсивно растворять элементы внедрения кислород и азот при $T > 400^\circ\text{C}$ приводит к снижению механических свойств. Поэтому эксплуатация ванадиевых сплавов в реакторах без защитного покрытия невозможна. В качестве материала для защиты ванадиевых сплавов наиболее интересны хромистые ферритные нержавеющие стали типа X17, обладающие наилучшей коррозионной стойкостью как в атмосферных условиях, так и в среде жидкометаллических теплоносителей.

Разработкой и созданием нового класса высокопрочных и высококомодульных конструкционных композиционных материалов с высоким сопро-

тивлением статическим, повторно-статическим, динамическим и радиационным нагрузкам в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» занимается коллектив Томского государственного университета под руководством д-ра физ.-мат. наук, профессора Курзиной Ирины Александровны. Новые композиты будут состоять из модифицированного сплава на основе V–Ti–Cr, закрытого с обеих сторон хромсодержащей сталью. Данное сочетание обеспечит материалам улучшенные физико-химические свойства, необходимые для использования при сверхвысоких параметрах эксплуатации в активной зоне ядерного реактора.

В настоящее время проанализированы российские и зарубежные источники: статьи в периодических изданиях, электронные ресурсы, монографии, методическая, научно-техническая, нормативная литература, а также базы данных. На основе данного материала подготовлен аналитический обзор, где изложены проблемы разработки и создания материалов для изготовления тепловыделяющих элементов, описаны основные способы получения таких материалов. Проведены патентные исследования и подготовлен отчет.

С целью изучения перспектив коммерциализации индустриальным партнером проведены маркетинговые исследования. Выбраны добавки для модифицирования ванадиевого сплава, что позволит в итоге получить композиционный материал с высоким сопротивлением статическим, повторно-статическим, динамическим и радиационным нагрузкам. Исследованы физико-химические и механические свойства ванадиевого сплава, предназначенного для дальнейшего получения образцов трехслойного материала «хромсодержащая сталь / ванадиевый сплав / хромсодержащая сталь». Разработана методика ускоренного исследования поведения сплава под воздействием облучения с использованием ускорителей тяжелых частиц и моделирования нейтронного облучения высокой интенсивности, жаропрочного радиационно- и коррозионно-стойкого композиционного материала нового класса на основе ванадиевого сплава системы V–Ti–Cr и хромсодержащей стали типа X17. Также разработаны программа и методики исследования полученных образцов ванадиевого сплава и образцов трехслойного материала.

Ключевые слова: реализация проекта; конструкционные материалы; сплав V–Ti–Cr.

Настоящая публикация посвящена основным результатам, полученным в ходе выполнения первого этапа проекта в рамках ФЦП по соглашению № 14.575.21.0123 от 26.09.2017 г.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0123.

Литература

1. Алексеев О.А. и др. Ванадиевый сплав, плакированный ферритной нержавеющей сталью – материал оболочек ТВЭЛов реакторов на быстрых нейтронах // Перспективные материалы. 2009. № 4. С. 34–42.

Информация об авторах:

Курзина Ирина Александровна, доцент, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета, директор САЕ Институт «Умные материалы и технологии», директор «Центра исследований в области материалов и технологий» Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Демент Тарас Валерьевич, младший научный сотрудник Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: tarasevi416@mail.ru

Каракчиева Наталья Ивановна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 9, 77-79. DOI: 10.17223/24135542/9/7

I.A. Kurzina, T.V. Dement, N.I. Karakchieva

Tomsk State University, Tomsk, Russia

New-generation composite metallic materials for solving problems of nuclear energy

This article focuses on the main results obtained during the first stage of the project with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation. Grant agreement No. RFMEFI57517X0123.

Keywords: *project realization, construction materials, alloy V–Ti–Cr.*

Reference

1. Alekseev O.A. Vanadiyevyy splav, plakirovanny ferritnoy nerzhaveyushchey stal'yu – material obolochek TVELov reaktorov na bystrykh neytronakh. *Perspektivnyye materialy*. 2009;4:34–42. (In Russian)

Information about the authors:

Kurzina Irina A., Professor of Science, Head of Laboratory of catalytic research of Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kurzina99@mail.ru

Dement Taras V., Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: tarasevi416@mail.ru

Karakchieva Natalia I., Ph.D, Senior Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru

УДК 629.01:621.8.03
DOI 10.17223/24135542/9/8

И.А. Курзина, Е.П. Мещеряков

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Разработка энергосберегающих технологий осушения сжатого воздуха в процессе компримирования и подготовки для использования в промышленности и на транспорте

В большинстве технологических циклов сжатый воздух используется так же часто, как электроэнергия. Непосредственное применение сжатого воздуха сразу после его выхода из различных типов компрессоров и нагнетателей, как правило, оказывается невозможным, поскольку он имеет не только повышенные температуру и давление, но и может содержать значительное количество водяных паров.

Проблема осушения сжатого воздуха возникла вместе с появлением компрессорной техники. Первопричина заключается в том, что компримирование атмосферного воздуха сопровождается повышением границы насыщения водяных паров при том же влагосодержании сжимаемого воздуха, что приводит к конденсации влаги. Поэтому осушение сжатого воздуха является важной составляющей при его подготовке в соответствии с последующим применением.

Для высокой степени осушки в качестве основного компонента используют цеолит, так как данный адсорбент имеет высокую адсорбционную емкость по отношению к парам воды, а в качестве защитного слоя используют оксид алюминия по причине его устойчивости к капельной влаге. Увеличение адсорбционной способности поверхности оксида алюминия позволит применять его в качестве основного компонента, тем самым снизив материальные затраты. Возможным решением проблем повышения производительности и качества осушки компримированного воздуха, не требующим значительных материальных затрат, является применение более эффективных алюмооксидных адсорбентов и новой высококонкурентной технологии энергоэффективной загрузки адсорбентов в промышленные адсорбционные колонны.

В работе предложена экологически безопасная оптимальная технология получения оксида алюминия, основанная на быстрой термической обработке гидраргиллита в реакторе барабанного типа «Цефлар». Для улучшения адсорбционных характеристик образцов предложено использовать щелочные ионы, присутствие которых на поверхности

оксида алюминия приводит к увеличению адсорбционной емкости по отношению к парам воды. Это позволит разработать высокоэффективные алюмооксидные адсорбенты с улучшенными функциональными свойствами.

Ключевые слова: оксид алюминия; гидраргиллит; адсорбция; пары воды; адсорбент; сжатый воздух; компримирование; адсорбционная емкость.

Работа выполняется при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Соглашение № 14.575.21.0139, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0139.

Информация об авторах:

Курзина Ирина Александровна, руководитель проекта, доцент, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета, директор САЕ Институт «Умные материалы и технологии», директор «Центра исследований в области материалов и технологий» Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru (г. Томск, Россия). E-mail: kurzina@mail.tsu.ru
Мещеряков Евгений Павлович, ответственный исполнитель, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. «Центра исследований в области материалов и технологий» Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: meevgeni@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 9, 80-82. DOI: 10.17223/24135542/9/8

I.A. Kurzina, E.P. Meshcheryakov

Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)

Development of energy-saving technology to dry compressed air in the compression process and preparation for use in industry and transport

In most technological cycles compressed air is used as often as electricity. Direct application of compressed air immediately after it leaves the different types of compressors and blowers, as a rule, is impossible, because it has not only elevated temperature and pressure, but also may contain significant amount of water vapours'. The problem of dry compressed air appeared along with the advent of compressors. The reason is that the compression of atmospheric air accompanied by an increase in border of saturation water vapours' at the same moisture content of the compressed air that leads to condensation. Therefore, the compressed-air drying is an important component in its preparation in accordance with the subsequent application. For a high degree of dehydration as a main component use zeolite as the adsorbent has high adsorption capacity towards water vapours', and as a protective layer using aluminum oxide, due to its resistance to drip moisture. The increase in adsorption capacity of the surface of the aluminum oxide will allow to use it as a main component, thereby reducing material costs. A possible solution to the problems with productivity and quality of drying compressed air does not require significant material costs, is the use of more efficient alumina adsorbents and new competitive technologies of energy-efficient loading of adsorbents in industrial adsorption columns.

The paper proposes an ecologically safe optimal technology for the production of aluminum oxide, based on rapid thermal treatment of hydrargillite in the drum-type reactor "CEFLAR". To improve the adsorption characteristics, it is proposed to use

alkaline ions, the presence of which on the surface of aluminum oxide leads to an increase in the adsorption capacity with respect to water vapours'. This allows the development of high-performance alumina adsorbents with improved functional properties.

Keywords: *alumina, hydrargillite, adsorption, water vapours', adsorbent, compressed air, compression, adsorption capacity.*

The work is carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation. Agreement No. 14.575.21.0139 (RFMEFI57517X0139).

Information about the authors:

Kurzina Irina A., project supervisor, Professor, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation).
E-mail: kurzina@mail.tsu.ru

Meshcheryakov Evgeniy P., responsible executor, Cand. Sc., Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: meevgeni@mail.ru

ДИСКУССИЯ

УДК 539.1

DOI 10.17223/24135542/9/9

Ю.С. Саркисов

*Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия)*

К определению предельного числа химических элементов

Проблема верхней границы таблицы Д.И. Менделеева возникла практически сразу же после установления периодического закона и до сих пор остается одной из самых актуальных в современном естествознании [1, 2].

С 1869 г. и по настоящее время было создано огромное количество вариантов таблиц химических элементов, многие из которых отражают те или иные фундаментальные закономерности их строения и взаимосвязи, в том числе и ранее не известные.

Особый интерес, на наш взгляд, представляют сотовая система элементов, предложенная Б.Н. Гердевым [3], естественная матрица фундаментальных законов строения физико-химических элементов, их оболочек, ядер и атомов в целом Ю.А. Галушкина [4, 5], а также таблица А.В. Градобоева и В.С. Матвеева [6], которые установили закономерности строения элементов и определили конечность Периодической системы Д.И. Менделеева.

Первая – сотовая система химических элементов, представляет собой множество уложенных в куб элементарных равносторонних треугольников (сот), занятых тем или иным элементом. Интересно, что при размере стороны элементарного треугольника 1,1 мм 150 химических элементов уместятся в куб размером 55 мм. У этого куба есть две особенности: первая – совокупность элементов представляет собой спираль, уложенную в куб; вторая – элементы занимают только три из шести граней куба. С позиций сегодняшнего дня этот факт можно увязать с наличием темной материи [7], где каждому элементу обычной материи соответствует своя «сота» в «темном» мире.

Таблица Галушкина, особенно ее реконструкция в виде 3D-модели, позволяет обнаружить, что в основе «законов строения Ядра и Атома в целом лежат Законы Простых (неделимые) природообразующих Prima (P) чисел». При этом строение матрицы соответствует строению природных и искусственных кристаллов и даже монокристаллов.

Третья таблица, Градобоева–Матвеева, увязывает число элементов с числом изотопов и элементарных частиц. При этом существование пре-

дельного числа химических элементов предопределяет конечность числа элементарных частиц.

Кроме того, следует отметить работы Д.Х. Базиева [8, 9] по созданию завершенной системы элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, а также исследования А.М. Дроздова, Н.С. Имянитова и др. [10–22].

Однако ни одна из известных на сегодня таблиц элементов не решает проблему верхней границы.

Так, в работе В.Б. Вяткина [2] прямо утверждается, что «с позиций структурной организации электронных систем атомов химических элементов в плоскости орбитального квантового числа, последним элементом Периодической системы Д.И. Менделеева является элемент с порядковым номером 118, который замыкает седьмой химический период».

Сравнительно долгое время было распространено мнение, что «верхняя граница существования атомных структур материи должна соответствовать значению $Z = 137$ », которое вытекает из квантово-механических расчетов [22].

С развитием теории эта граница все время сдвигалась в сторону увеличения. Особый интерес в этом смысле представляет гипотеза Ю.С. Черкинского [23], согласно которой максимальное число химических элементов равно 10 миллиардам. Изучив закономерности изменения значений энтропий инертных газов и полимеров, он показал, что прямые на графике $S = f(\lg Z)$ пересекаются в точке $\lg Z = 10$. Это означает, что максиэлемент имеет порядковый номер 10^{10} .

Удалось рассчитать также параметры максиэлемента, такие как эффективный атомный радиус – $2 \cdot 10^{-9}$ м, энергия диссоциации – 15 кал/г-моль, энтропия – 100 кал/г-атом, энергия ионизации – 0,15 вольты и др.

Академик В.И. Гольданский вычислил, что периодическая система, включающая 10^{10} элементов, будет состоять из 3 910 периодов, причем последний из них должен включать 7 659 698 элементов (цит. по: [24]).

Гипотеза Ю.С. Черкинского о максиэлементе требует подтверждения другими методами, и такая возможность появилась в связи с разработкой и становлением новой естественнонаучной парадигмы [25].

В работах [25–27] показано, что гармоничные числа связаны с информацией, энтропией, памятью и являются индикаторами немарковских процессов, т.е. указывают на состояние развития системы между хаосом и порядком.

Не случайно фундаментальные характеристики таких процессов – число золотой пропорции (f) и постоянная Фейгенбаума (d) – связаны между собой:

$$f = \sqrt{\frac{d-1}{d}}. \quad (1)$$

Согласно современной парадигме естествознания, законы развития микро- и макромира едины и существует Единый периодический закон

эволюции материи. Отсюда очевидна и взаимосвязь чисел гармонии, чисел Фибоначчи с таблицей химических элементов [28–30].

Опираясь на это положение, в настоящей работе сделана попытка определить предельное число элементов в таблице Д.И. Менделеева.

Известно, что отношение соседних чисел в ряду Фибоначчи имеет предел, равный золотому сечению: $f = 0,6180339874...$ Каждому числу в ряду Фибоначчи 1 2 3 5 8 13 21 34 55 89... мы предлагаем присвоить свой порядковый номер, равный целому натуральному числу: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11... Учитывая, что главное золотое сечение $\Phi = 1,6180339874$, а произведение $\Phi \cdot f \equiv 1$, получаем (с указанной точностью знаков значения золотого числа после запятой): «предельный» порядковый номер элемента стремится к 10^{12} . По нашему мнению, он в точности соответствует корню квадратному из числа Авогадро $\sqrt{N_A}$, т.е. $Z_{\max} = 0,77602453705 \cdot 10^{12}$ или $\approx 78 \cdot 10^{10}$, что практически совпадает с расчетами Ю.С. Черкинского.

Известно также, что сумма всех членов последовательности ряда натуральных чисел связана с последним в этом ряду числовым выражением

$$Q = 0,5 Z(Z+1). \quad (2)$$

При $Q \equiv N_A$ также получаем порядок значения максизэлемента 10^{12} .

Наконец, исходя из решения известного уравнения Шрёдингера:

$$E_n = E_0/n^2, \quad (3)$$

можно определить предельно возможное число n . Известно [31], что $E_0 = 2,17987190 \cdot 10^{-18}$ Дж. Полагая, что значение E_n ограничено постоянной Планка при $v = 1$, имеем $E_n = 6,62606876 \cdot 10^{-34}$ Дж. Откуда $n^2 = 0,328983384 \cdot 10^{16}$, а $n = 0,57357143 \cdot 10^8$. Это означает, что максизэлемент содержит десятки тысяч вакантных орбиталей, которые обеспечивают его стабильность при переходах из основного в возбужденные состояния и обратно.

Все эти расчеты показывают, что верхняя граница таблицы Менделеева связана (а может быть, определяется) числом Авогадро, которое, в свою очередь, есть следствие чисел гармонии природы, единого алгоритма формирования и эволюции ее структур, в том числе и атомов химических элементов [28, 29]. В работе [30] показано, что величина h/c^2 есть масса фотона – адрона, равная $7,372261519 \cdot 10^{-48}$ г. Отношение этой массы m_n к массе нуклона практически совпадает с постоянной Авогадро. Аналогично можно предположить, что отношение масс атомов водорода и максизэлемента так же равно постоянной Авогадро:

$$m_z = m_H N_A, \quad (4)$$

т.е. в единицах а. е. м. $m_z = 1,660538731 \cdot 10^{-24} \cdot 0,6022140821 \cdot 10^{24} \equiv 1$ г (точно!).

Можно предположить, что физический смысл постоянной Авогадро заключается в некоем масштабном инварианте распределения характеристических масс на различных структурных уровнях организации материи. Тогда, двигаясь влево и вправо от массы максизэлемента, получаем следующий ряд (с округлением):

$$...10^{-96}, 10^{-72}, 10^{-48}, 10^{-24}, 1, 10^{-24}, 10^{-48}, 10^{-72}, 10^{-96}...$$

Отождествление значений этих масс и масс реальных объектов микро- и макромира может либо подтвердить, либо опровергнуть выдвинутую в настоящей работе гипотезу.

Литература

1. Кедров Б.М., Трифонов Д.Н. О современных проблемах периодической системы. М., 1974. 194 с.
2. Вяткин В.Б. Структурная организация электронных систем атомов химических элементов в свете синергетической теории информации // *Ergo. Проблемы методологии междисциплинарных исследований и комплексного обеспечения научно-исследовательской деятельности*. 2005. Вып. 4. URL: <http://vbvnbv.narod.ru/Mendeleev170/g3/index.htm> (дата обращения: 03.11.2017).
3. Гердев Б.Н. Естественная сотовая система химических элементов Б.Н. Гердева. Ноябрьск : [б. и.], 2010. URL: <http://gerdev-sota.narod.ru> (дата обращения: 03.11.2017).
4. Галушкин Ю.А., Егорова М.Ю., Сидорова М.И. К вопросу о значении и ключевой роли открытия новых альтернативных источников энергии для устойчивого развития общества // *Устойчивое инновационное развитие: проектирование и управление*. 2015. Т. 1, № 1. С. 51–54.
5. Galoushkin Y.A., Gusev B.V., Samuel Yen-Liang Yin, Speransky A.A. Fundamental triad of knowledge and Laws of its volume periodicity in structure of physical-chemical elements. 2015. Dubna. V International scientific conference of the State University "Dubna". URL: <http://www.yrazvifre.ru>
6. Градобоев А.В., Матвеев В.С. Закономерности строения элементов и конечность Периодической системы Д.И. Менделеева. Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2008. 183 с.
7. Лукаш В.Н., Михеева Е.В. Темная материя: от начальных условий до образования структуры Вселенной // *Успехи физических наук*. 2007. Т. 177, вып. 9. С. 1023–1028.
8. Базиев Д.Х. Завершенная система периодической системы элементов // *Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Сер. Естественные и технические науки*. 2011. № 1. С. 54–64.
9. Базиев Д.Х. Завершенная система элементов Д.И. Менделеева. М. : Библио-Глобус, 2015. 624 с.
10. Дроздов А.М., Макереня А.А., Жохов А.Л. Периодическая система как завершенное целое с прогнозированием физических свойств элементов 7–11-го периода // *Химия в школе*. 2014. № 8. С. 4–6.
11. Имянитов Н.С. Новая основа для описания периодичности // *Журнал общей химии*. 2010. Т. 80, вып. 1. С. 69–72.
12. Имянитов Н.С. Применение новой формулировки Периодического закона для прогнозирования сродства элементов к протону // *Журнал неорганической химии*. 2011. Т. 56, № 5. С. 795–798.
13. Кин С. Исчезающая ложка, или Удивительные истории из жизни Периодической таблицы Менделеева. М. : Эксмо, 2015. 464 с.
14. Кузнецов В.И., Идлис Г.М. Естествознание и образование: итоги перемен и неотложные задачи : учеб. пособие. М. : Агар, 2005. 183 с.
15. Кулаков Ю.И., Иванов В.Я. Печать гармонии Вселенной // *Метафизика*. 2012. № 3. С. 29–47.
16. Курамшин А.И. Обновление Периодической системы завершено // *Химия и жизнь – XXI век*. 2016. № 2. С. 2–3.
17. Кутолин С.А. Стрела и сингулярность времени в когнитивности рефлексии метахимии // *Химический дизайн. Метахимия дизайна рефлексии естествознания*

- биосферы в осознании Ноосферы : избр. работы проф. Кутолина С.А. Новосибирск : Chem. Lab. NCD, 2011. С. 15–88.
18. Легерквист У. Периодическая таблица и упущенная Нобелевская премия / пер. с англ. Е.О. Казей. СПб. : Изд-во Рос. гос. пед. ун-та им. А.И. Герцена, 2014. 129 с.
 19. Маракушев А.А. Периодическая система экстремальных состояний химических элементов. М. : Наука, 1987. 207 с.
 20. Мартынов И.В. О возможности создания единой формулы, описывающей положение элементов в периодической таблице Д.И. Менделеева // Химическая физика. 2012. Т. 31, № 11. С. 75–78.
 21. Михайлов О.В. О «гибридном» табличном варианте Периодической системы химических элементов с неограниченным числом групп // Вестник Казанского технологического университета. 2011. Т. 14, № 14. С. 24–34.
 22. Сергина М.Н., Зимняков А.М. Проблемы верхней границы периодической системы Д.И. Менделеева // Известия Пензенского государственного педагогического университета им. В.Г. Белинского. 2006. № 1, № 5. С. 231–234.
 23. Черкинский Ю.С. Элемент №... последний // Химия и жизнь. 1973. № 9. С. 2–6.
 24. Формирование современной естественнонаучной парадигмы : сб. / под ред. Л.Б. Баженова, С.Н. Коняева // Философия науки. 2001. Вып. 7. 270 с.
 25. Стахов А.П. Понятие гармонии // Музей Гармонии и Золотого Сечения. URL: http://www.goldenmuseum.com/index_rus.html (дата обращения: 03.11.17).
 26. Сороко Э.М. Структурная гармония систем. Минск : Наука и техника, 1984. 264 с.
 27. Ольчак А.С. О возможности связи фундаментальных констант физики: постоянной тонкой структуры и постоянной Фейгенбаума // Естественные и технические науки. 2009. № 2. С. 19–21.
 28. Якушко С.И. Симметричный ряд Фибоначчи // De Lapide Philosophorum. 2014. № 11. С. 66–83.
 29. Якушко С.И. «Фибоначчиевая» закономерность в периодической системе элементов Д.И. Менделеева // ЖРФМ. 2012. № 1–12. С. 10–36.
 30. Ярош В.С. О физике атома и сознания // De Lapide Philosophorum. 2014. № 11. С. 84–111.
 31. Фундаментальные физические постоянные (1998) / пер. А.А. Радцига // Успехи физических наук. Т. 173, № 3. 2003. С. 339–343.

Информация об авторе:

Саркисов Юрий Сергеевич, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой химии Томского архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: yu-s-sarkisov@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 9, 83-89. DOI: 10.17223/24135542/9/9

Yuriy S. Sarkisov

Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation)

To the determination of the limiting number of chemical elements

The problem is the upper border of the table periodic system of elements Mendeleev is relevant since its inception in 1869 to the present time. Over the past almost 150 years have been offered many ways of placing the chemical elements with increasing nuclear charge of the element. But none of them answer the question on the finiteness of the number of chemical elements and its meaning. Closest to the proposed in the present work is the hypothesis Cherkasskogo Professor Yu. s., according to which the maximum number of chemical elements is 10 billion. The author of this

article argues that the maximum possible number should be determined by the value of Avogadro's number, namely: $Z_{\max} \sim \sqrt{2N_A}$.

References

1. Kedrov B.M., Trifonov D.N. O sovremennykh problemakh periodicheskoy sistemy [About the contemporary problems of the periodic system]. Moscow, 1974. 194 p. In Russian
2. Vyatkin V.B. Strukturnaya organizatsiya elektronnykh sistem atomov khimicheskikh elementov v svete sinergeticheskoy teorii informatsii [Structural organization of electronic systems of atoms of chemical elements in the light of the synergetic theory of information] [Electronic resource] // Ergo. Problemy metodologii mezhdistsiplinarnykh issledovaniy i kompleksnogo obespecheniya nauchno-issledovatel'skoy deyatel'nosti. 2005. Is. 4. URL : <http://vbybv.narod.ru/Mendelev170/g3/index.htm> (accessed: 03.11.17). In Russian
3. Gerdev B.N. Estestvennaya sotovaya sistema khimicheskikh elementov B.N. Gerdeva [Natural cellular system of chemical elements of B.N. Gerdev] [Electronic resource]. Noyabrsk. 2010. URL : <http://gerdev-sota.narod.ru> (accessed: 03.11.17). In Russian
4. Galushkin Yu.A., Egorova M.Yu.. Significance and key role of new alternative energy sources discovery for sustainable development of society [To a question about the meaning and the key role of the opening of new alternative energy sources for sustainable development of the society] // Ustoychivoye innovatsionnoye razvitiye: proyektirovaniye i upravleniye. 2015;11(1):51–54. In Russian
5. Galoushkin Y.A. et al. Fundamental triad of knowledge and Laws of its volume periodicity in structure of physical-chemical elements // V International scientific conference of the State University "Dubna". Dubna. 2015. URL : www.yrazvifre.ru.
6. Gradoboyev A.V., Matveyev V.S. Zakonomernosti stroeniya elementov i konechnost Periodicheskoy sistemy D.I. Mendeleyeva [Regularities of the structure of elements and the finiteness of the Periodic Table of Mendelev]. Tomsk: Tomsk Polytechnic University publ., 2008. 183 p. In Russian
7. Lukash V.N., Mikheyeva E.V. Temnaya materiya: ot nachalnykh usloviy do obrazovaniya struktury Vselennoy [Dark matter: from the initial conditions to the formation of the structure of the universe] // Uspekhi fizicheskikh nauk. 2007;177(9):1023–1028. In Russian
8. Baziye D.Kh. Zavershennaya sistema periodicheskoy sistemy elementov [The Complete System is the Periodic Table of Elements] // Sovremennaya nauka: aktualnyye problemy teorii i praktiki. Estestvennyye i tekhnicheskiye nauki. 2011;1:54–64. In Russian
9. Baziye D.Kh. Zavershennaya sistema elementov D.I. Mendeleyeva [Completed System of Elements of Mendelev]. Moscow : Biblio-Globus, 2015. 624 p. In Russian
10. Drozdov A.M., Makerenya A.A., Zhokhov A.L.. Periodicheskaya Sistema kak zavershennoye tselo s prognozirovaniyem fizicheskikh svoystv elementov 7–11-go perioda [The Periodic Table as a complete whole with the prediction of the physical properties of the elements of the 7th–11th period] // Khimiya v shkole. 2014;8:4–6. In Russian
11. Imyaninov N.S. Novaya osnova dlya opisaniya periodichnosti [The new framework for describing the periodicity] // Zhurnal obshchey khimii. 2010;80(1):69–72. In Russian
12. Imyaninov N.S. Primeneniye novoy formulirovki Periodicheskogo zakona dlya prognozirovaniya srodstva elementov k protonu [Application of a new formulation of the Periodic Law to predict the affinity of elements for a proton] // Zhurnal neorganich. khimii. 2011;56(5):795–798. In Russian
13. Kin S. Ischezayushchaya lozhka, ili Udivitelnyye istorii iz zhizni Periodicheskoy tablitsy Mendeleyeva [Disappearing spoon, or Amazing stories from the life of the Periodic Table of Mendelev]. Moscow : Eksmo, 2015. 464 p. In Russian
14. Kuznetsov V.I., Idlis G.M. Estestvoznaniye i obrazovaniye: itogi peremen i neotlozhnyye zadachi [Natural science and education: the results of changes and urgent tasks]. Moscow : Agar, 2005. 183 p. In Russian

15. Kulakov Yu.I., Ivanov V.Ya. Pechat garmonii Vseleynoy [*The seal of the harmony of the universe*] // Metafizika. 2012;3:29–47. In Russian
16. Kuramshin A.I. Obnovleniye Periodicheskoy sistemy zaversheno [*Updating the Periodic Table is completed*] // Khimiya i zhizn – XXI vek. 2016;2:2–3. In Russian
17. Kutolin S.A. Strela i singulyarnost vremeni v kognitivnosti refleksii metakhimii [*Arrow and the singularity of time in the cognition of metachemistry reflexion*] // Khimicheskiy dizayn. Metakhimiya dizayna refleksii estestvoznaniya biosfery v osoznanii Noosfery : izbrannyye raboty prof. Kutolina S.A. Novosibirsk : Chem. Lab. NCD, 2011. P. 15–88. In Russian
18. Legerkvist U. Periodicheskaya tablitsa i upushchennaya Nobelevskaya premiya [*The periodic System and the missed Nobel Prize*]. St Petersburg: Herzen University publ., 2014. 129 p. In Russian
19. Marakushev A.A. Periodicheskaya sistema ekstremalnykh sostoyaniy khimicheskikh elementov [*Periodic Table of extreme states of chemical elements*]. Moscow : Nauka, 1987. 207 p. In Russian
20. Martynov I.V. O vozmozhnosti sozdaniya edinoi formuly, opisyyvayushchey polozheniye elementov v periodicheskoy tablitsе D.I. Mendeleyeva [*About the possibility of creating a single formula that describes the position of elements in a Periodic Table of Mendeleyev*] // Khim. fizika. 2012;31(11):75–78. In Russian
21. Mikhaylov O.V. O «gibridnom» tablichnom variante Periodicheskoy sistemy khimicheskikh elementov s neogranichennym chislom grupp [*About the «hybrid» tabular embodiment of the Periodic Table of the Elements with an unlimited number of groups*] // Vestnik of the Kazan National Research Technological University. 2011;14(14):24–34. In Russian
22. Sergina M.N., Zimnyakov A.M. Problemy verkhney granitsy periodicheskoy sistemy D.I. Mendeleyeva [*Problems of the upper limit of the Periodic Table of Mendeleev*] // Izvestiya of the Penza State Pedagogical University. 2006;1:231–234. In Russian
23. Cherkinskiy Yu.S. Element №... posledniy [*Element number... the last*] // Khimiya i zhizn. 1973;9:2–6. In Russian
24. Formirovaniye sovremennoy estestvennonauchnoy paradigmy [pod. red. L.B. Bazhenova. S.N. Konyayeva] [*Formation of a Modern Scientific Paradigm*] // Filosofiya nauki. 2001. Is. 7. 270 p. In Russian
25. Stakhov A.P. Ponyatiye garmonii [Electronic resource] [*The concept of Harmony*] // Muzey Garmonii i Zolotogo Secheniya. URL: http://www.goldenmuseum.com/index_rus.html (accessed: 03.11.17). In Russian
26. Soroko E.M. Strukturnaya garmoniya sistem [*Structural Harmony of Systems*]. Minsk : Nauka i tekhnika, 1984. 264 p. In Russian
27. Olchak A.S. O vozmozhnosti svyazi fundamentalnykh konstant fiziki: postoyannoy tonkoy struktury i postoyannoy Feygenbauma [*About the possibility of a connection between the fundamental constants of physics: the fine structure constant and Feigenbaum constant*] // Estestvennye i tekhnicheskie nauki. 2009;2:19–21. In Russian
28. Yakushko S.I. Simmetrichnyy ryad Fibonachchi [*Symmetrical Fibonacci series*] // De Lapide Philosophorum. 2014;11:66–83. In Russian
29. Yakushko S.I. «Fibonachchiyevaya» zakonomernost v periodicheskoy sisteme elementov D.I. Mendeleyeva [*«Fibonacci's» regularity in the Periodic Table of elements of Mendeleev*] // ZhRfM. 2012;1–12:10–36. In Russian
30. Yarosh V.S. O fizike atoma i soznaniya [*About the physics of the atom and consciousness*] // De Lapide Philosophorum. 2014;11:84–11. In Russian
31. Fundamentalnyye fizicheskiye postoyannyye (1998) [*Fundamental Physical Constants (1998)*] / [A.A. Radtsig transl.] // Uspekhi fizicheskikh nauk. 2003;173(3):339–343. In Russian

Information about the author:

Sarkisov Yuriy S., DSc of technical Science, Professor, head of the Department of Chemistry of Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: yu-sarkisov@yandex.ru